

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 12 月 19 日(19.12.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/187489 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 17/358 (2006.01) *C11D 7/30* (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01) *C11D 7/50* (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01) *C09K 5/04* (2006.01)
C09K 5/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066395
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 13 日(13.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-134054 2012 年 6 月 13 日(13.06.2012) JP
特願 2012-137704 2012 年 6 月 19 日(19.06.2012) JP
特願 2012-137705 2012 年 6 月 19 日(19.06.2012) JP
特願 2012-137706 2012 年 6 月 19 日(19.06.2012) JP
特願 2012-249198 2012 年 11 月 13 日(13.11.2012) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 井村 英明(IMURA Hideaki); 〒3501151 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 岡本 寛(Satoru OKAMOTO); 〒3501151 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 岡本 正宗(Masamune OKAMOTO); 〒3501151 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP). 高田 直門(Naoto TAKADA); 〒3501151 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP).

佐久 冬彦(Fuyuhiko SAKYU); 〒3501151 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 セントラル硝子株式会社化学研究所内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ (TAKAHASHI, HAYASHI AND PARTNER PATENT ATTORNEYS, INC.); 〒1440052 東京都大田区蒲田 5-24-2 損保ジャパン蒲田ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1-CHLORO-3, 3, 3-TRIFLUORO-1-PROPENE AND 1, 3, 3, 3-TETRAFLUOROPROPENE

(54) 発明の名称: 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン及び1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法

(57) Abstract: Provided is a production method for obtaining desired isomers of 1-chloro-3, 3, 3-trifluoro-1-propene and 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene with high conversion rate without using a solid catalyst. Since a solid catalyst is not used, desired isomers of 1-chloro-3, 3, 3-trifluoro-1-propene and 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene can be stably obtained without being concerned about deterioration such as coking of a solid catalyst due to long-term use of the solid catalyst.

(57) 要約: 固体触媒を使用することなく、高い転化率で1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン及び1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの所望の異性体を得るための製造方法が提供される。固体触媒を使用しないため、固体触媒の経時使用によるコーキング等の固体触媒の劣化を懸念することなく、安定的に1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン及び1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの所望の異性体を得ることができる。



WO 2013/187489 A1

明 細 書

発明の名称：

1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン及び1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン及び1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法に関し、特に、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン及び1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの所望の異性体を得るための製造方法に関する。

背景技術

[0002] フッ素を含む有機化合物（フロン）のうち、分子内に二重結合を有する有機化合物は、二重結合を有するため大気寿命が非常に短く、実質的に地球温暖化やオゾン層破壊への影響が無い化合物であり、洗浄剤、溶剤、発泡剤、冷媒、噴射剤、作動流体等の機能物質および各種機能製品の間体として有用な化合物であることが知られている。

[0003] 分子内に二重結合を有するフッ素を含む有機化合物としては、例えば、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンや1,3,3,3-テトラフルオロプロペンなどが知られている。1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法として、非特許文献1では、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンをジブチルエーテル中で水酸化カリウムにより脱フッ化水素反応させて得る方法が開示されており、特許文献1では、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンをTi/C、Cr/C触媒の存在下でフッ化水素でフッ素化する方法が開示されており、特許文献2では、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを気相で高められた温度の反応領域で炭素または金属担持炭素と接触させて脱フッ化水素させることからなる方法が開示されている。

[0004] また、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの製造方法

として、特許文献3では、気相中で1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素と反応させて1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンを得る方法が開示されている。また、特許文献4では、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンを無触媒でフッ化水素と反応させて1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンを得る方法が開示されている。

[0005] 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンや1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンなどといった分子内に二重結合を有するフッ素を含む有機化合物には、シス体とトランス体の異性体が存在する。以上に挙げた特許文献1、特許文献2及び非特許文献1に開示された1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法では、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンは、通常、シス体（以下1 2 3 4 Zと呼ぶことがある）とトランス体（以下1 2 3 4 Eと呼ぶことがある）の混合物（以下、1 2 3 4 Eと1 2 3 4 Zの混合物やE Zの異性体を区別しない場合は、1 2 3 4あるいは1 2 3 4 E Zと呼ぶことがある）で得られる。同様に、特許文献3及び特許文献4に開示された1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンの製造方法では、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンは、通常、シス体（以下1 2 3 3 Zと呼ぶことがある）とトランス体（以下1 2 3 3 Eと呼ぶことがある）の混合物（1 2 3 3 Zと1 2 3 3 Eの混合物やE Zの異性体を区別しない場合は1 2 3 3あるいは1 2 3 3 E Zと呼ぶことがある）として得られ、熱力学的に安定なトランス体が主成分となる。分子内に二重結合を有するフッ素を含む有機化合物は、シス体又はトランス体のどちらか一方の異性体のみが利用される場合がある。

[0006] 例えば、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンの場合、トランス体（沸点：19℃）とシス体（沸点：39℃）とは沸点が異なるので、各種用途によってトランス体とシス体の需要が異なる。洗浄剤などの用途で使用する場合、揮発性の観点から、常温での取り扱いが優れているシス体（沸点：39℃）が主に使用され、一方、発泡剤などの用途で使用する場

合は、トランス体（沸点：19℃）が主に使用される。また、特許文献5では、シス-1-ハロゲノ-3,3,3-トリフルオロプロペンに、塩基を反応させることを特徴とする3,3,3-トリフルオロプロピンの製造方法が開示されている。トランス体を原料とすると全く反応が進行しないが、シス体を原料をとすると高収率でトリフルオロプロピンが得られることが記載されているように、シス体とトランス体とは性質が異なる。

[0007] このように、特許文献1乃至特許文献4及び非特許文献1に開示された製造方法では、得られる化合物が分子内に二重結合を有するため、シス体とトランス体の混合物となり、シス体又はトランス体のどちらか一方の異性体が所望される場合は不都合である。

[0008] そこで、異性化反応による、分子内に二重結合を有するフッ素を含む有機化合物のシス体とトランス体との相互変換が試みられている。例えば、特許文献6では、平衡反応を利用して、気相反応で、ルイス酸触媒、クロミア含有触媒、アルミナ触媒等の固体触媒と接触させ、トランス体であるE-（ヒドロハロ）フルオロアルケン、シス体であるZ-（ヒドロハロ）フルオロアルケンに異性化する方法が開示されている。特許文献7では、平衡反応を利用して、気相反応でフッ素化クロミア、フッ化アルミ等の固体触媒と接触させ、シス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンをトランス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペンに異性化する方法が開示されている。また、特許文献8では、均一又は不均一触媒の存在下で、シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンをトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンに異性化する方法が開示されており、触媒寿命を長引かせるために、酸素や塩素などの酸化剤を添加することも開示されている。特許文献9では、平衡反応を利用し、特定の温度領域において、固体触媒等の加熱された表面上でトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン又はシス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの異性化による相互変換する方法が開示されている。特許文献10では、平衡反応を利用してトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンをシス

－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンに変換する異性化反応が開示されている。また、非特許文献２では、ラジカル源として一酸化窒素（NO）を用いて１，３－ペンタジエンの異性化速度を検討した例が開示されている。しかしながら、マルコフニコフ則または逆マルコフニコフ則で示されるように、１，３－ペンタジエンなどの炭化水素のみで構成されるオレフィンと複数のハロゲン原子が置換されたオレフィンとでは、異なる反応挙動を示すことが多く、１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンなどといった複数のハロゲン原子が置換されたオレフィン類をラジカルによって異性化した報告例は見当たらない。また、特許文献１１では、シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンの精製方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献１：特開平１０－７６０５号公報
特許文献２：特開平１１－１４０００２号公報
特許文献３：特開平９－１８３７４０号公報
特許文献４：特開平１１－１８０９０８号公報
特許文献５：特開２００８－２８５７１号公報
特許文献６：特表２０１０－５２３６３５号公報
特許文献７：特開２００９－１０８０４９号公報
特許文献８：特表２０１２－５０９３２４号公報
特許文献９：特表２０１２－５１２１６０号公報
特許文献１０：米国特許出願公開第２０１０／０１５２５０４号明細書
特許文献１１：特開２０１０－２０２６４０号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献１：Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk, 1412頁、1960年
非特許文献２：Journal of the American Chemical Society, vol. 15, pp. 3314-3319 (1965)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 特許文献6では、気相反応でルイス酸触媒、クロミア含有触媒、アルミナ触媒等の固体触媒とトランスー（ヒドロハロ）フルオロアルケンを接触させ、シスー（ヒドロハロ）フルオロアルケンに異性化する方法が開示されているが、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン等のフルオロアルケン類は、炭素間に二重結合を有するため、アルミナ等の固体触媒表面でコーキングしやすく、活性点を被覆して経時的に触媒活性低下を引き起こすため、触媒の劣化は避けがたく、触媒の再生が必要となる問題点があった。
- [0012] 特許文献7では、気相反応でフッ化クロミア、フッ化アルミ等の固体触媒とシスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを接触させ、トランスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンに異性化する方法が開示されているが、上述したように、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン等のフルオロアルケン類は、炭素間に二重結合を有するため、アルミナ等の固体触媒表面でコーキングしやすく、活性点を被覆して経時的に触媒活性低下を引き起こすため、触媒の劣化は避けがたく、触媒の再生が必要となる問題点があった。
- [0013] また、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンのボルツマン分布をハイブリッド汎関数法（B3LYP/6-311+G**）で求めたところ（図1参照）、低温側では熱力学的に安定なトランス体（1234E）の存在比が優位であった。固体の異性化触媒を用いない無触媒でトランス体（1234E）からシス体（1234Z）又はシス体（1234Z）からトランス体（1234E）への異性化反応を行うことは可能である。しかしながら、無触媒の場合は1パス収率（1回のプロセスあたりの収率）で、トランス体の転化率が数%であり、シス体の実用的な収率（平衡に近い組成）を確保するために、数回から十数回も同じ反応を繰り返さなければならず、効率的でないという問題がある。同様に、無触媒の場合は1パス収率で、シス体（1234Z）の転化率が数%であり、トランス体の実用的な収率（平衡に近い組成）を確保するために、数回から十数回も同じ反応を

繰り返さなければならない。

- [0014] 特許文献8では、アルミナ等の固体触媒を使用して、シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンをトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンに異性化する方法が開示されているが、上述したように、一般的に二重結合を有するフルオロオレフィン類は固体触媒表面でコーキングしやすく、活性点を被覆して経時的に触媒活性低下を引き起こすため、触媒の劣化は避けがたく、触媒の再生が必要となる。
- [0015] 特許文献9では、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの異性体の相互変換方法が開示されており、実施例2には、無触媒下において、トランス体をシス体に異性化する例が記載されている。しかしながら、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンのボルツマン分布をハイブリッド汎関数法 (B3LYP/6-311+G**) で求めたところ (図2参照)、低温側では熱力学的に安定なトランス体の存在比が優位であった。固体の異性化触媒を用いない無触媒でトランス体 (1233E) からシス体 (1233Z) 又はシス体 (1233Z) からトランス体 (1233E) への異性化反応を行うことは可能である。しかしながら、無触媒の場合は、1パス収率で、トランス体の転化率が、わずか1~2%であり、シス体の実用的な収率 (平衡に近い組成) を確保するためには、数回から十数回も同じ反応を繰り返さなければならず、効率的なプロセスでない問題点があった。同様に、無触媒の場合は1パス収率で、シス体の転化率が数%であり、トランス体の実用的な収率 (平衡に近い組成) を確保するために、数回から十数回も同じ反応を繰り返さなければならない。
- [0016] また、特許文献9の比較例には、液相下において、臭素を添加したトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンに光を照射してシス体への異性化を試みているが、転化率が低く実用的な収率を確保することが難しい。
- [0017] 特許文献10では、150℃から350℃の限定された温度領域に加熱された触媒表面等に1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンを

接触させることによって、異性化反応を実施している。触媒存在下では熱力学的な平衡付近まで速やかに異性化が進行しているが、上述したように、無触媒の場合は１パスで、トランス体の転化率が約２％であり、実用的な収率を確保するために、数回から十数回も同じ反応を繰り返さなければならないため、効率的ではない。また、特許文献１０には、目的化合物であるシス体の高純度化方法に関する記載は見当たらない。

[0018] したがって、固体触媒の有無に関わらず、１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンや１，３，３，３－テトラフルオロプロペンといった分子内に二重結合を有するフッ素を含む有機化合物のシス－トランス異性体の効率的な相互変換方法が望まれている。

[0019] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、固体触媒の有無に関わらず、高い転化率で、トランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンからシス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンへの異性化工程又はシス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンからトランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンへの異性化工程を含む１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンの所望の異性体の製造方法を提供することを目的とする。

[0020] また、本発明は、固体触媒の有無に関わらず、高い転化率で、トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンからシス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンへの異性化工程又はシス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンからトランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペンへの異性化工程を含む１，３，３，３－テトラフルオロプロペンの所望の異性体の製造方法を提供することを目的とする。

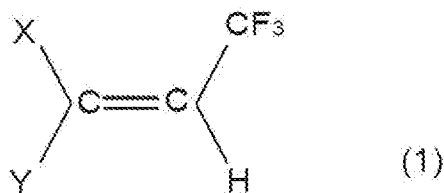
[0021] また、１，１，１，３，３－ペンタクロロプロパンを原料として１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンを製造した場合、通常、１２３３ＥＺだけでなく２４４ｆａ、１３３５、２３５ｄａが含まれる。不純物である２４４ｆａ、１３３５、２３５ｄａの沸点は１２３３Ｚの沸点と近接しており、共沸（様）の挙動を示すため、この粗１２３３ＥＺを蒸留により

高純度の 1 2 3 3 Z を取り出すことが出来ない。本発明は、この粗 1 2 3 3 E Z から高純度の 1 2 3 3 Z を簡便に分離精製する方法も提供することを目的とする。

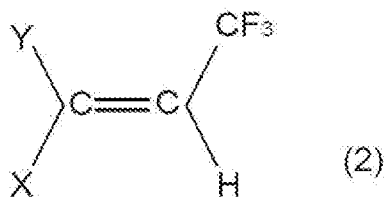
課題を解決するための手段

[0022] 本発明の一実施形態によると、少なくとも一般式（１）で表される化合物を含む原料組成物を、ラジカル発生剤の存在下で加熱し、前記原料組成物中の前記一般式（１）で表される化合物の少なくとも一部を一般式（２）で表される化合物に変換する異性化工程を含む、一般式（２）で表される化合物の製造方法が提供される。

[化1]



[化2]



[前記一般式（１）及び（２）において、XとYとはフッ素原子（F）又は水素原子（H）であり且つ前記XとYとは同一ではなく、或いは、前記Xと前記Yとは塩素原子（Cl）又は水素原子（H）であり且つ前記XとYとは同一ではない。]

[0023] 前記一般式（１）及び（２）において、前記Xが水素原子（H）であり、前記Yが塩素原子（Cl）であるとき、前記製造方法は、

1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素と反応させて、

前記式（１）及び前記式（２）で表される化合物と３－クロロ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパン（２４４ｆａ）、２－クロロ－１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（２３５ｄａ）、及び、１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロ－２－ブテン（１３３５）から選ばれる少なくとも１種からなる化合物と、を含む第１組成物を生成する工程と、

前記第１組成物から前記一般式（２）で表される化合物を蒸留により除去する工程と、

前記式一般（２）を除去した前記第１組成物から、３－クロロ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパン、２－クロロ－１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン、及び、１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロ－２－ブテンから選ばれる少なくとも１種からなる化合物を蒸留により除去して、前記一般式（１）で表される化合物を得る工程と、
を前記異性化工程の前に含んでもよい。

[0024] ラジカル発生剤は、塩素、酸素、臭素、空気、過酸化水素、オゾン、窒素酸化物およびハロゲン化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一つであってもよい。

[0025] 前記異性化工程は、気相中で実施されてもよい。

[0026] 前記異性化工程は、固体触媒の非存在下で実施されてもよい。

[0027] 前記異性化工程は、気相流通方式の空塔で行われてもよい。

[0028] 前記ラジカル発生剤の添加量は、前記一般式（１）で表される化合物に対して、０．０００１ｍｏｌ％以上、１０ｍｏｌ％以下であってもよい。

[0029] 前記一般式（１）及び（２）において、前記Ｘが水素原子（Ｈ）であり、前記Ｙがフッ素原子（Ｆ）であるとき、前記異性化工程における加熱温度が１５０℃以上７００℃以下であってもよい。

[0030] 前記一般式（１）及び（２）において、前記Ｘがフッ素原子（Ｆ）であり、前記Ｙが水素原子（Ｈ）であるとき、前記異性化工程における加熱温度が１５０℃以上７００℃以下であってもよい。

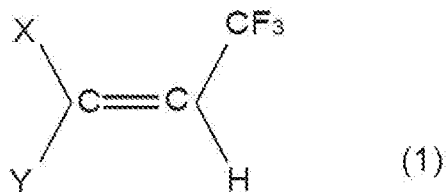
[0031] 前記一般式（１）及び（２）において、前記Ｘが水素原子（Ｈ）であり、

前記Yが塩素原子（C l）であるとき、前記異性化工程における加熱温度が150℃以上800℃以下であってもよい。

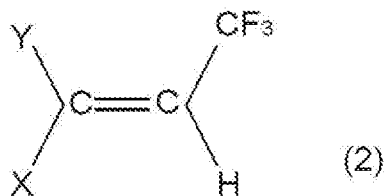
[0032] 前記一般式（1）及び（2）において、前記Xが塩素原子（C l）であり、前記Yが水素原子（H）であるとき、前記異性化工程における加熱温度が150℃以上800℃以下であってもよい。

[0033] 本発明の一実施形態によると、少なくとも一般式（1）で表される化合物を含む原料組成物を、無触媒下で500℃以上900℃以下に加熱し、滞留時間を0.01秒以上50秒以下に設定して、前記原料組成物中の前記一般式（1）で表される化合物の少なくとも一部を一般式（2）で表される化合物に変換する異性化工程を含む、一般式（2）で表される化合物の製造方法が提供される。

[化3]



[化4]



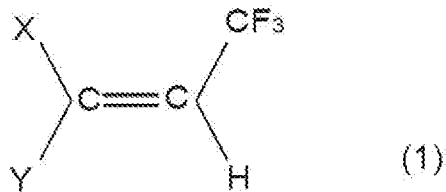
[前記一般式（1）及び（2）において、XとYとは塩素原子（C l）又は水素原子（H）であり且つ前記XとYとは同一ではない。]

[0034] 前記滞留時間は、0.1秒以上、10秒以下であってもよい。

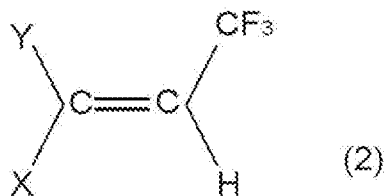
[0035] 本発明の一実施形態によると、少なくとも一般式（1）で表される化合物を含む原料組成物を、無触媒下で500℃以上900℃以下に加熱し、滞留時間を0.01秒以上50秒以下に設定して、前記原料組成物中の前記一般

式（１）で表される化合物の少なくとも一部を一般式（２）で表される化合物に変換する異性化工程を含む、一般式（２）で表される化合物の製造方法が提供される。

[化5]



[化6]



[前記一般式（１）及び（２）において、XとYとはフッ素原子（F）又は水素原子（H）であり且つ前記XとYとは同一ではない。]

[0036] 前記滞留時間は、0.1秒以上、10秒以下であってもよい。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、固体触媒を用いなくても、高い転化率で1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン及び1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの所望の異性化反応を行うことができる。したがって、固体触媒の経時使用によるコーキング等の固体触媒の劣化を懸念することなく、安定的に1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン及び1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの所望の異性体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1] 1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン（1233）のボルツマン分布の計算例を示す図面である。

[図2]本発明の異性化方法を適用したシス体（１２３３Ｚ）の製造工程の一例を示す工程概略図である。

[図3]本発明の異性化方法を適用したシス体（１２３３Ｚ）の製造工程の一例を示す工程概略図である。

[図4]１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンの製造装置の一例の概略図である。

[図5]１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンの製造に用いた気相反応装置の概略図である。

[図6]本発明の異性化方法における反応温度と適切な滞留時間の組み合わせを示す図面である。

[図7]本発明の異性化方法における反応温度と適切な滞留時間の組み合わせを示す図面である。

[図8]本発明の異性化方法における反応温度と適切な滞留時間の組み合わせを示す図面である。

[図9]本発明の異性化方法を適用したトランス体（１２３３Ｅ）の製造工程の一例を示す工程概略図である。

[図10]１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４）のボルツマン分布の計算例を示す図面である。

発明を実施するための形態

[0039] 本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンのシス→トランス異性化反応において、反応系中に、ラジカルを発生する化合物、即ち、ラジカル発生剤を存在させると、通常、異性化が進行しにくい２００℃～４００℃の低温域にも関わらず、ラジカルが触媒的に作用して、固体触媒を使用しなくても、高い転化率で所望の１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンの異性化反応が進行することを見出し、本発明に至った。

[0040] さらに、本発明者らは、１，３，３，３－テトラフルオロプロペンのシス→トランス異性化反応において、反応系中に、ラジカル発生剤を存在させる

と、通常、異性化が進行しにくい200℃～400℃の低温域にも関わらず、ラジカルが触媒的に作用して、固体触媒を使用しなくても、高い転化率で所望の1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの異性化反応が進行することを見出し、本発明に至った。

[0041] 以下、本発明の1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン及び1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンそれぞれのシス・トランス異性体の異性化反応を含む、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン及び1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンそれぞれの所望の異性体の製造方法について詳細に説明する。尚、本発明は、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更し実施することができる。また、本明細書において引用された全ての刊行物、例えば先行技術文献、及び公開公報、特許公報その他の特許文献は、本発明の参照とされる。

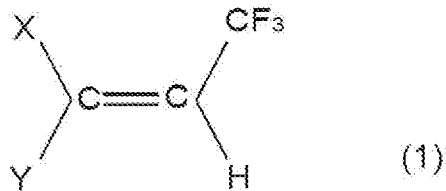
[0042] 以下、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンのシス体を1233Z、トランス体を1233E、シス体とトランス体の混合物やシス体、トランス体を区別しないものは、1233又は1233EZとも呼ぶ。同様に、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンのシス体を1234Z、トランス体を1234E、シス体とトランス体の混合物、シス体、トランス体を区別していないものを単に1234又は1234EZとも呼ぶ。

[0043] 本発明におけるラジカル存在下での異性化反応とは、反応管系内に触媒量のラジカルが存在している状態で、1233Zを1233Eに、1233Eを1233Zに、1234Zを1234Eに、1234Eを1234Zに変換（異性化）することを意味する。200℃以上、400℃以下の低温域において、ラジカルが存在しない状態では、実質的に1233及び1234の異性化反応は進行しないが、ラジカル発生剤をごく少量添加すると、異性化反応が速やかに進行することが本発明の特徴である。異性化反応において、ラジカルが触媒として効率的に働くため、固体触媒は特に必要でない。尚、本明細書において、固体触媒とは、固体の異性化触媒を意味する。

[0044] 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン（1233）及び

1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4) それぞれのシス体及びトランス体のいずれか一方の異性体は、以下の一般式 (1) を用いて表すことができる。

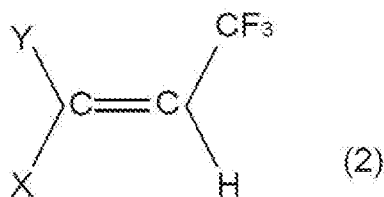
[化7]



ここで、1 2 3 3である場合、一般式 (1) において、XとYとは塩素原子 (Cl) 又は水素原子 (H) であり且つXとYとは同一ではない。1 2 3 4である場合、一般式 (1) において、XとYとはフッ素原子 (F) 又は水素原子 (H) であり且つXとYとは同一ではない。

[0045] 1 2 3 3及び1 2 3 4それぞれのシス体及びトランス体のいずれか他方の異性体は、以下の一般式 (2) を用いて表すことができる。

[化8]

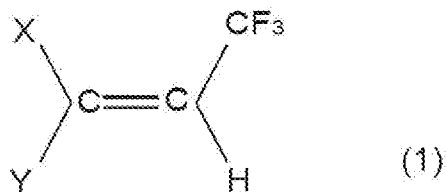


ここで、1 2 3 3である場合、一般式 (1) において、XとYとは塩素原子 (Cl) 又は水素原子 (H) であり且つXとYとは同一ではない。1 2 3 4である場合、一般式 (1) において、XとYとはフッ素原子 (F) 又は水素原子 (H) であり且つXとYとは同一ではない。

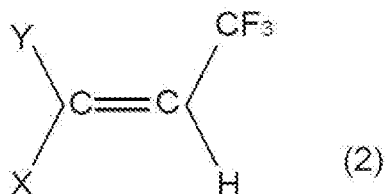
[0046] 即ち、本発明は、少なくとも一般式 (1) で表される原料化合物を含む原料組成物を、ラジカル発生剤の存在下で加熱し、原料組成物中の一般式 (1) で表される原料化合物の少なくとも一部を一般式 (2) で表される目的化合物に変換する異性化工程を含む、一般式 (2) で表される化合物の製造方

法である。

[化9]



[化10]



ここで、一般式（１）及び（２）において、XとYとはフッ素原子（F）又は水素原子（H）であり且つXとYとは同一ではなく、或いは、XとYとは塩素原子（Cl）又は水素原子（H）であり且つXとYとは同一ではない。

[0047] 本発明において、異性化反応は、ラジカルの触媒的な作用によって目的化合物（一般式（２）で表される化合物）：原料化合物（一般式（１）で表される化合物）の平衡比を速やかに熱力学平衡点に到達させるものであり、原料化合物：目的化合物の異性体比（原料化合物／目的化合物）が平衡比よりも大きい場合、原料化合物の少なくとも一部は目的化合物に変換される。尚、目的化合物の含有率が高い原料を用いると、原料化合物から目的化合物への見かけ上の転化率は小さくなる。

[0048] 上述したように、本発明らは、所定の温度領域における反応系内にラジカルを発生させることができれば、１２３３及び１２３４の所望の異性化反応を進行させることができることを見出した。本発明におけるラジカルとは、不対電子を有する原子、分子、あるいはイオン等の化学種を意味し、化学種の電荷が、プラスのラジカルカチオン、電荷がマイナスのラジカルアニオン、電荷が中性のラジカル、ビラジカル、カルベン等を含む。具体的には、フ

ッ素ラジカル、塩素ラジカル、臭素ラジカル、ヨウ素ラジカル、酸素ラジカル、水素ラジカル、ヒドロキシラジカル、ニトロキシドラジカル、窒素ラジカル、アルキルラジカル、ジフルオロカルベンまたは炭素ラジカル等であってもよい。

[0049] 系内にラジカルを発生させる方法は特に制限されないが、例えば、光、熱、触媒によってラジカルを発生させる方法が挙げられる。尚、光によってラジカルを発生させる場合は、増感剤等を併用することも可能である。操作性や簡便さの観点から、外部からのエネルギー付与により、ラジカルを容易に発生する物質、即ち、ラジカル発生剤を添加する方法は、本発明において好ましい態様の一つである。

[0050] 本発明において使用されるラジカル発生剤としては、光や熱等の外部エネルギーの付与によってラジカルを発生するものであればよく特に限定されない。ラジカル発生剤の具体例としては、反応系内に容易にラジカルを発生させるものが好ましく、例えば、塩素、臭素等のハロゲンガス、空気、酸素、オゾン、過酸化水素もしくは窒素酸化物等の酸素含有ガス、またはハロゲン化炭素等が挙げられる。ハロゲン化炭素としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタンもしくはヘキサン等のアルカン類、エテン、プロペン、ブテン、ペンテンもしくはヘキセン等のアルケン類、またはエチン、プロピン、ブチン、ペンチンもしくはヘキシン等のアルキン類中の、一部または全部の水素原子をフッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子で置換したハロゲン化炭素であって、ハロゲン化炭素は、少なくとも一以上の塩素、臭素またはヨウ素を含むものである。尚、ラジカル発生剤となるハロゲン化炭素として、本発明の原料組成物に含まれる原料、即ち、1234及び1233は含まれない。また、フッ素数が4以上の化合物はラジカル解裂が起こりにくい場合があり、その場合は、温度等のラジカル発生条件の最適化を適宜行うことが望ましい。

[0051] ハロゲン化炭素の具体例としては、 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 CH_3CCl_3 、 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 、 CH_3Br 、 CH_2Br_2 、 CHBr_3 、 CBr_4 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 、 CH_3CBr_3 、 $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CBr}_2$ 、 $\text{CHBr}=\text{CBr}_2$ 、 $\text{CBr}_2=\text{CBr}_2$ 、 $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$ 、 $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 、 CH_3I 、 CH_2I_2 、 CHI_3 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 、 CH_3CI 、 $\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CI}_2$ 、 $\text{CHI}=\text{CI}_2$ 、 $\text{CI}_2=\text{CI}_2$ 、 CHI_2CHI_2 、 $\text{CI}_3\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{CHICH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CHICH}_2\text{I}$ 、 CF_2HCl 、 CF_3I 、 CF_2I_2 、 CF_3Br または CF_2Br_2 が例示される。

[0052] 上記のラジカル発生剤の中で、安価で入手のし易さから、酸素、空気または塩素がラジカル発生剤として好ましい。塩素はラジカル発生剤として好適であるが、非常に腐食性が高く、異性化反応終了後に、還元剤を添加した塩基性水溶液等で洗浄除去する必要があることに注意されたい。また、ハロゲンやハロゲン化炭素を用いると、微量のハロゲン化物が副成し、精製が困難な場合がある。例えば、ラジカル異性化により1 2 3 4 Zを1 2 3 4 Eに変換する場合、ハロゲンやハロゲン化炭素をラジカル発生剤として用いると、1 2 3 4 Eのハロゲン化物が副生成物として微量に生成され、精製が困難となる。一方、空気または酸素は、生成物との分離が容易であるので、特に好ましいラジカル発生剤である。

[0053] ラジカルと原料化合物を含む原料とを接触させる方法としては、例えば、気相反応で行う場合、ラジカル発生剤に光や熱を加えて、ラジカル発生剤を予め活性化してから反応管に導入する方法、ラジカル発生剤と原料化合物とを含む原料との混合物を反応管に導入して、光や熱で活性化させる方法等が挙げられる。ラジカルを効率的に接触させるためには、ラジカル発生剤と原料化合物を含む原料との混合物を同時に反応管に供給する方法が好ましい。尚、原料化合物を含む原料を供給する際には、過剰に添加して生産性が低下しない範囲で、原料と一緒に窒素等の不活性ガスを同伴させることも勿論可能である。工業的には、加熱した反応管にラジカル発生剤と原料化合物を含む原料との混合物を供給し、反応管内で該混合物に熱エネルギーを付与し熱ラジカルを発生させる方法が簡便で好ましい。

[0054] ラジカルの生成は連鎖するため、反応系に添加するラジカル発生剤の量は微量であることが好ましい。過剰のラジカル発生剤の添加は副資材の無駄と

なるだけでなく、反応後にラジカル発生剤と原料化合物及び／又は目的化合物との分離工程に負荷がかかる。比較的、分離が容易な空気の場合でも、空気添加量が多くなると、凝縮工程や蒸留工程の能力が低下する。また、ラジカル発生剤として塩素を過剰に反応系に添加すると、二重結合に塩素が付加した化合物が副生する。特に、1 2 3 3 E又は1 2 3 4 Eに塩素が付加した化合物は、地球温暖化、オゾン層破壊物質であるH C F Cであるため、塩素付加体の副生は少ない方が好ましい。

[0055] 以下、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3) のシス (1 2 3 3 Z) -トランス (1 2 3 3 E) 異性化工程又はトランス (1 2 3 3 E) -シス (1 2 3 3 Z) 異性化工程を含む1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンの所望の異性体の製造方法及び1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4) のシス (1 2 3 4 Z) -トランス (1 2 3 4 E) 異性化工程又はトランス (1 2 3 4 E) -シス (1 2 3 4 Z) 異性化工程を含む1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの所望の異性体の製造方法についてそれぞれ詳細に説明する。

[0056] シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) の製造方法

シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) の原料となるトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 E) は、トランス体 (1 2 3 3 E) の純物質、もしくはシス体 (1 2 3 3 Z) とトランス体 (1 2 3 3 E) とを含む混合物であってもよい。トランス体 (1 2 3 3 E) は、公知の方法で製造されたものが使用可能であり、例えば、気相中で1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン (2 4 0 f a) をフッ化水素と反応させることにより得られるトランス体 (1 2 3 3 E) とシス体 (1 2 3 3 Z) との混合物、また、この混合物を公知の精製処理に付して得られた組成物であってもよい。

[0057] 1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン (2 4 0 f a) をフッ化水素と反応させ得られる1 2 3 3 Eと1 2 3 3 Zとの混合物は、通常、1 2 3 3

Zと蒸留分離が困難な3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパン(244faとも呼ぶ)や2-クロロ-1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(235daとも呼ぶ)を含有することがあるが、本発明の異性化においては、1233Zと蒸留分離困難な244faや2-クロロ-1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(235da)とを分離しなくても実施できることは利点の一つであり、使用する原料の製造に由来する副生成物が含まれていても問題ない。

[0058] 通常、公知の製造方法によって得られたトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンは、トランス体(1233E)とシス体(1233Z)とを含む混合物であり、1233Eとシ1233Zとの比率は熱力学的な平衡に支配される。この平衡比は、図1のボルツマン分布の計算例によって示されるように、温度条件に依存するものである。実際に観測されるトランス体(1233E)とシス体(1233Z)の比は、計算値は同じ傾向であるが、絶対値が異なることがある。尚、平衡比は、反応容器の種類や形状、触媒の存在などの反応条件によっても変化する。

[0059] トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン(1233E)からシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン(1233Z)への異性化反応は、ラジカルの触媒的作用によって1233E:1233Zの平衡比を熱力学平衡点に速やかに到達させるものである。したがって、1233Zの含有率が高い原料を用いると、1233Eから1233Zへの見かけ上の転化率が小さくなる。

[0060] 目的化合物として1233Zを得たい場合、純物質の1233Eが原料として理想であるが、原料組成物中に1233Zを含有する1233EZを使用してもよい。平衡に着目すれば原料組成物中の1233Zの含有比率が少ない程好ましく、原料組成物中に存在する1233Eの割合は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。原料における1233Z/1233Eの質量比は、ゼロに近いほど好ましい。具体的には、原料における1233Z/1233Eの質量比が0から0.

2が好ましく、さらに好ましくは0から0.1である。なお、1233Zを目的化合物とする場合の原料は1233Eであるので、1233Eがゼロの場合はあり得ない。

[0061] 1233Eと1233Zとは、沸点の違いから蒸留で容易に分離できる。そのため、1233Eと1233Zとの混合物を原料として用いる場合は、予め1233Zを蒸留で分離してから、1233Eの含有率が高い原料組成物を用いることが推奨される。1233Zと1233Eとの混合物を蒸留分離し、1233Zは製品として、1233Eを原料として使用することが好ましい。

[0062] また、本発明の異性化により得られた1233Zを含む生成物を捕集し、1233Eと1233Zとを蒸留等によって単離後、未反応の1233Eを再び原料として使用することは原料を効率的に使用する観点から合理的で好ましい。未反応の1233Eを原料として再利用することによって、効率的に1233Eを1233Zに転化することが可能となる。

[0063] 1233Eから1233Zへの異性化工程において、所定の温度領域における反応系内にラジカルを発生させることにより、1233Eから1233Zに変換する異性化反応を進行させることができる。系内にラジカルを発生させる方法としては、上述したように、ラジカル発生剤を系内に添加することが好ましい。ラジカル発生剤としては、塩素、臭素等のハロゲンガス、空気、酸素、オゾン、過酸化水素もしくは窒素酸化物等の酸素含有ガス、及びハロゲン化炭素から少なくとも1つ選択されてもよい。ラジカル発生剤としては、空気又は酸素が特に好ましい。ハロゲン化炭素の詳細については、上述しているため、ここでは省略する。尚、ラジカル発生剤となるハロゲン化炭素として、本発明の原料となる1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン(1233)は含まれないものとする。

[0064] ラジカルと1233Eを含む原料組成物とを接触させる方法としては、気相反応で行う場合、ラジカル発生剤に光や熱を加えてラジカル発生剤を予め活性化してから反応管に導入してもよく、ラジカル発生剤と1233Eを含

む原料組成物との混合物を反応管に導入して、光や熱で活性化させてもよい。ラジカルを効率的に接触させるためには、ラジカル発生剤と 1 2 3 3 E を含む原料組成物との混合物を同時に反応管に供給する方法が好ましい。尚、1 2 3 3 E を含む原料組成物を供給する際には、過剰に添加して生産性が低下しない範囲で、原料組成物と一緒に窒素等の不活性ガスを同伴させてもよい。工業的には、加熱した反応管にラジカル発生剤と 1 2 3 3 E を含む原料組成物との混合物を供給し、反応管内で該混合物に熱エネルギーを付与し熱ラジカルを発生させる方法が簡便で好ましい。

[0065] 具体的には、目的化合物として 1 2 3 3 Z を得たい場合には、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 E) と、塩素、酸素、臭素、空気、過酸化水素、オゾン、窒素酸化物、ハロゲン化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種のラジカル発生剤と、を含む混合物を加熱し、ラジカル存在下での異性化反応により、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 E) をシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 Z) に異性化する方法が好ましい。ラジカル存在下での異性化反応により、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 E) の少なくとも一部をシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 Z) に変換し、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 E) に対するシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 Z) の比率を増加させることができる。

[0066] ラジカルの生成は連鎖するため、ラジカル発生剤は微量添加することが好ましい。過剰のラジカル発生剤の添加は副資材の無駄となるだけでなく、反応後にラジカル発生剤と 1 2 3 3 E との分離工程に負荷がかかる。比較的、分離が容易な空気の場合でも、空気添加量が多くなると、凝縮工程や蒸留工程の能力が低下する。また、ラジカル発生剤として塩素を過剰に添加すると、二重結合に塩素が付加した化合物が副生する。特に、1 2 3 3 E に塩素が付加した化合物は、地球温暖化、オゾン層破壊物質である H C F C であるの

で、塩素付加体の副生は少ない方が好ましい。

[0067] 本発明者らが、ラジカル発生剤の添加比を変化させた実験を行った結果、実験に塩素流量計の計量下限まで塩素の添加量を絞っても、1 2 3 3 Eから1 2 3 3 Zへの変換率に実質的に影響が認められなかった。そのため、ラジカル発生剤の添加量は極微量でもよいことが判明した（実験結果については、後述する）。但し、上述したように、ラジカル発生剤の最適添加量は、ラジカル発生剤の種類や反応管の構造に依存する。例えば、空気、酸素、塩素を比較した場合、活性の高さは、塩素＞酸素＞空気の順番となる。また、ラジカル発生剤より発生したラジカルと1 2 3 3 Eとを接触させることが重要であるが、反応管の径や長さ、スタティックミキサー等の充填物の有無によって、1 2 3 3 Eとラジカルとが接触する確率は変化する。ミキシングに優れた反応管を使用する場合は、微量のラジカル発生剤の添加でも、所望する転化率を達成できるが、そうで無い場合は、ラジカル発生剤の添加量を増やして、ラジカル濃度を上げることによって、転化率を向上させてもよい。

[0068] 上述したように、ラジカル発生剤の添加量は、ラジカル発生剤の種類や反応管の形状に依存するが、原料となる1 2 3 3 Eに対して通常は0.0001 mol %以上、10 mol %以下が好ましく、0.0001 mol %以上、0.005 mol %以下がさらに好ましい。ラジカルと1 2 3 3 Eとの接触に優れた反応管では、1 2 3 3 Eとラジカルとが十分衝突できるので、ラジカル発生剤の添加量は、0.0001 mol %以上、0.005 mol %以下が好ましい。

[0069] ラジカルと1 2 3 3 Eとの接触に優れた反応管としては、反応に不活性なスタティックミキサーやラシヒリング、ポールリング、金網等の充填物を備えたものが例示される。本発明において、反応管に充填物を配置することはもちろん可能であるが、長さ／内径の比の大きい反応管は、上記のような充填物がない空塔でも効率的にラジカルと1 2 3 3 Eとの接触が可能であるだけでなく、伝熱にも優れているので特に好ましい。反応管等の材質は、カーボン、セラミックス、ステンレス、ニッケルまたはニッケル合金（商品名、

ハステロイ（TM）、インコネル（TM）、モネル（TM））等が好ましい。通常、鉄を主体とする合金の場合は、鉄含有比率が低く、ニッケルやクロム等の含有比率が高い合金ほど耐蝕性が高いので好ましい。また、小型設備ならば石英管等も使用できる。何も充填されていない反応管を用いてもよいが、所望によりスタティックミキサーを使用してもよい。また、ラシヒリングまたはポールリング等の充填材が充填されていてもよい。これらの材質も上記のような耐蝕材が好ましい。反応管の長さ／内径の比は、5以上、1000以下、好ましくは20以上、500以下である。長さ／内径の比が5より小さい場合は、ラジカルと1233Eとの接触が十分でないことがあり、長さ／内径の比が、1000よりも大きいと、装置コストが増大したり、操業条件によっては圧力損失が大きくなることがある。工業的に大量生産する場合の反応管の内径は、8mm以上、150mm以下、長さは、1m以上、200m以下の範囲が好ましく、内径が10mm以上、60mm以下で、長さが2m以上、50m以下の空塔の反応管が特に好ましい。尚、反応管の形状は、特に制限されるものではなく、直管でもコイル状でもよく、継ぎ手等を用いて折り返してもよい。装置の制限や経済性が無視できる小スケールの実験室的な製造の場合は、内径や長さ／内径比は特に制限されずに、目的の異性化を達成することができる。また、所望によりスタティックミキサーを使用してもよく、ラシヒリング、ポールリング等の充填材を反応管に充填してもよい。アルミナ等を充填材として用いる場合は、触媒活性を無くすために、例えば1300℃以上で焼成してイナート化する処理が推奨される。尚、反応装置を加熱する場合、加熱方法は特に制限されないが、電気ヒーターやバーナーで直接加熱してもよく、熔融塩、砂を用いて間接的に加熱してもよい。

[0070] 上述したように、ラジカルの生成は連鎖的に進行するため、ラジカル発生剤がラジカルを発生しうる反応温度にすると再結合しても再開裂することによって、ごく僅かな触媒量でも1233Eの異性化反応が促進される。すなわち、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（1233）のトラ

ンス（１２３３Ｅ）－シス（１２３３Ｚ）異性化工程を含む１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンの製造方法において、わずかな触媒の添加で異性化反応は進行する。尚、副資材となる添加剤の量はできるだけ少ないほうが好ましい。上述した特許文献８では、触媒寿命を長引かせるために、酸素や塩素などの酸化剤を添加する量が劣化した触媒を再生するために当量必要であり、副資材となる添加剤の量が多くなる場合がある。

[0071] 本発明のシス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（１２３３Ｚ）の製造方法において、固体触媒は必須ではないが、ラジカル存在下での異性化反応を速やかに進行させるために、固体触媒を使用してもよい。固体触媒としては、金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物または活性炭等が使用されてもよく、これらの複合物（例、金属担持活性炭）も使用可能である。例えば、３５０℃以上の反応温度の高い領域にて、固体触媒を用いる場合、１２３３Ｅが触媒表面上でコーキングを起こしやすく、またはオイルを生成することがあるため、窒素雰囲気下、１３００℃以上で焼成して不活性化した固体触媒を用いることが好ましい。

[0072] 本発明のシス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（１２３３Ｚ）の製造方法においては、以上にのべたように固体触媒を使用してもよいが、ラジカル存在下での異性化反応の効率を低下させないために、触媒や充填物等を使用しない空塔の反応器を用いて異性化反応を行うことが好ましい。尚、空塔とは反応器または反応塔の内部空間に触媒や充填物等の物体が存在しないことを意味する。異性化の反応領域に触媒や充填物等の物体が存在する場合、発生したラジカルが消滅してラジカルの連鎖反応が停止してしまい、異性化の効率が低下する場合がある。そのため、本発明のシス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（１２３３Ｚ）の製造方法においては、気相流通方式の空塔で異性化反応を行うことが特に好ましい（後述の実施例参照）。

[0073] 固体触媒を添加すると、異性化反応ではなく、ラジカル発生剤と１２３３Ｅとが予期せぬ反応を起こし、反応原料の１２３３Ｅが好ましくない副生物

に変換されるだけで、ラジカル発生剤が 1 2 3 3 E との反応に消費されてしまうので、好ましくないことがある。

[0074] 1 2 3 3 E / 1 2 3 3 Z 比は、先にボルツマン分布の計算例（図 1 参照）で示したとおり、温度が低い程大きくなる。反応温度は、通常、1 5 0℃以上、8 0 0℃以下であり、1 2 3 3 Z を目的化合物とする場合は、好ましくは、3 0 0℃以上、7 0 0℃以下、より好ましくは、3 6 0℃以上、5 6 0℃以下である。1 5 0℃よりも反応温度が低いとラジカルが十分に発生しないので、反応速度が非常に遅くなることがある。一方、8 0 0℃よりも高い場合は、原料または生成物が、オイル状の高沸物になったり、コーキングしたりするので好ましくない。また、8 0 0℃よりも高い場合は、異性化反応中に、金属製反応管の腐食が進むことがあるので、好ましく無い。最も推奨される空気をラジカル発生剤として用いた場合は、3 6 0℃以上、5 6 0℃以下が推奨される温度領域である。

[0075] 好ましい形態の一例として、3 6 0℃程度に加熱した有機物（主成分：トランス体（1 2 3 3 E））と 3 6 0℃程度に加熱した空気を 4 1 0℃に加熱した反応管に導入する方法を挙げることができる。本反応において、腐食防止の観点では、鉄含有比率が低く、ニッケルやクロムの含有比率が高い耐蝕合金の方が高温においても耐蝕性が高いので好ましいが、鉄と比較してニッケルやクロムの含有量の多い反応管は高価である。安価な装置として、有機物原料やラジカル発生剤の予備加熱部は、鉄含有比率が比較的高く入手性が良く安価なステンレス鋼（SUS 3 0 4、SUS 3 1 6、SUS 3 1 6 L）を用い、ラジカル発生剤と有機物とが接触して、実際に異性化反応が進行する反応部には、鉄含有量が低く、ニッケルやクロム等の含有率が高い耐蝕合金（商品名、YUS 2 7 0（TM）、ハステロイ（TM）、インコネル（TM）、モネル（TM）等）を用いることが推奨される。ラジカル発生剤を添加せずに、1 2 3 3 E を 3 6 0℃程度に加熱しただけでは、実質的に異性化が進行せず、SUS 3 1 6 L 製の気化器の腐食も実質的に認めらなかった（年間腐食速度：0. 1 mm / 年）。4 2 0℃に加熱されたハステロイ C 2 7

0製の反応管に360℃に加熱された1233Eと360℃に加熱された不活性な窒素を導入しても、僅か1%程度のシス体(1233Z)しか生成しないが、窒素の代わりに360℃に加熱した空気を導入すると十倍以上のシス体(1233Z)が生成する(後述の実施例を参照)。計算化学による1233Zの平衡値は約20%であるので、ラジカル発生剤の著しい添加効果が認められる。このラジカル異性化が進行する反応管において、ハステロイC270(TM)は実質的に腐食しないが(年間腐食速度:0.1mm/年以下)であるが、鉄含有量が多いSUS316の場合、僅か50時間でも腐食による表面の剥離が観察された。よって、予備加熱部はSUS316等を用い、反応部はハステロイC270(TM)を用いる方式は、高級耐蝕材の使用量を最小化できるので、好ましい。

[0076] 反応には、バッチ式または流通式を適用することができるが、工業的に生産性の高い気相流通方式が好ましい。反応圧力は特に制限がないが、常圧近傍から0.5MPaでの操業が容易である。但し、1MPa以上の加圧反応は高価な耐圧性の装置が必要となるだけでなく、原料または生成物の重合が懸念されるため好ましくない。

[0077] 通常、気相流通方式の場合、反応ゾーンの容積を原料供給速度で除した値で、生産性を議論することが多く、反応ゾーンに触媒を充填した場合は、接触時間と呼ばれている。後述する本発明のシス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(1233Z)の製造においては、固体触媒を用いていないが、便宜上、接触時間と呼ぶ。

[0078] 本発明における接触時間は、十分に異性化が進行すれば特に制限はないが、通常、0.01秒以上、50秒以下であり、好ましくは0.05秒以上、20秒以下である。これらよりも接触時間が短いと熱力学的平衡組成から大きく乖離した転化率しか示さないことがある。逆に、これらよりも大きい場合は、平衡組成に近い転化率を示しても、生産性が悪くなる、または、タール化することがある。

[0079] 異性化で得られた1233EZ混合物は、洗浄によってラジカル発生剤や

酸分を除去し、ゼオライト等で乾燥後、通常の蒸留操作によって、1233Eと1233Zとに単離することができる。また単離によって得られた未反応の1233Eは1233Zへの異性化反応の原料として再利用することもできる。

[0080] 本発明のシス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(1233Z)の製造方法におけるラジカルによる異性化反応は、製品となるシス体(1233Z)製造の工程において、蒸留分離、洗浄、乾燥など種々の処理工程と組み合わせることが可能である。異性化反応と処理工程との組み合わせは、特に限定されるものではないが、通常行われる1233Zの製造工程の一例を図2に示す。尚、蒸留、洗浄、乾燥処理は通常の化学品製造工程に使用される一般的な方式を使用することができ、特に限定されるものではない。例えば、蒸留操作は連続蒸留方式、バッチ蒸留方式などを適宜使用することができる。乾燥剤も適宜選択される。

[0081] 原料化合物であるトランス体(1233E)から目的化合物であるシス体(1233Z)を得る工程、つまり、原料となる1233Eから1233Zへの製造工程の一例について図2を参照して説明する。図2に示すように、1233Eから1233Zへの製造工程は、1233Eを主成分とする混合物をラジカルによる異性化反応によって1233Zを含む混合物を得る工程、次いで、得られたシス体(1233Z)を含む混合物にスクラバー方式、スタティックミキサー方式、攪拌方式(バッチ方式)、バブリング方式等の水洗浄を行う工程、洗浄した1233Zを含む混合物をゼオライト等の乾燥剤で乾燥する工程、乾燥処理した混合物を蒸留操作によって蒸留し低沸点などの目的外物を分離する工程、蒸留によって得られた混合物を活性炭などによって不純物を除去する吸着精製する工程を含んでもよい。吸着精製工程を経た混合物は、不純物が除去されている高純度な1233Z製品として使用することが可能となる。スクラバー方式の水洗浄を行う工程と乾燥工程との間に、別途酸分の除去を行うバッチ方式などの水洗処理を施してもよい。尚、図2の工程においても、スクラバー方式の水洗浄を行う工程は、水洗によ

る酸分除去による効果だけでなく、生成ガスの冷却効果も有しており、冷却装置の負荷を低減し、消費電力を下げる効果がある。

[0082] 本発明のシスー１クロロ－３，３，３ートリフルオロプロペン（１２３３Ｚ）の製造方法におけるラジカル異性化工程は、蒸留や精製など種々の工程と組み合わせられてもよく、特に制限されるものではない。以下に、トランスー１クロロ－３，３，３ートリフルオロプロペン（１２３３Ｅ）のラジカル異性化を用いたシスー１クロロ－３，３，３ートリフルオロプロペン（１２３３Ｚ）の製造において、特に好適な一例として１，１，１，３，３ーペンタクロロプロパン（２４０ｆａ）等を原料として１２３３Ｚを製造する工程について説明する。尚、以下に述べる製造方法の第３工程のトランス体（１２３３Ｅ）からシス体（１２３３Ｚ）への異性化工程において、上述したラジカル異性化反応を適用することが特に好ましい。

[0083] シスー１クロロ－３，３，３ートリフルオロプロペン（１２３３Ｚ）の製造方法は、以下の工程を含んでもよい。

[0084] 第１工程：１，１，１，３，３ーペンタクロロプロパン（２４０ｆａ）をフッ化水素と反応させて、（Ａ）１クロロ－３，３，３ートリフルオロ－１ープロペン（１２３３）と、（Ｂ）３クロロ－１，１，１，３ーテトラフルオロプロパン（２４４ｆａ）、２クロロ－１，１，１，３，３ーペンタフルオロプロパン（２３５ｄａ）、及び、１クロロ－１，１，４，４，４ーペンタフルオロ－２ーブテン（１３３５）から選ばれる少なくとも１種の化合物、を含む第１組成物を得る工程。

[0085] 第２工程：第１工程で得られた第１組成物から、３クロロ－１，１，１，３ーテトラフルオロプロパン（２４４ｆａ）、２クロロ－１，１，１，３，３ーペンタフルオロプロパン（２３５ｄａ）、及び、１クロロ－１，１，４，４，４ーペンタフルオロ－２ーブテン（１３３５）から選ばれる少なくとも１種の化合物を蒸留により除去して、トランスー１クロロ－３，３，３ートリフルオロプロペン（１２３３Ｅ）を含む第２組成物を得る工程。

[0086] 第3工程：第2工程で得られた第2組成物に含まれる1233Eを異性化させ、シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（1233Z）の含有率を上げた第3組成物を得る工程。

[0087] 以下に第1工程乃至第3工程について詳述する。

[0088] (1) 第1工程

第1工程はフッ素化反応工程である。具体的には、第1工程は、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン（240fa）をフッ化水素と反応させて、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンを含む第1組成物を得る工程である。

[0089] 第1組成物中には、反応条件によるが、通常、（A）シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（1233Z）とトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（1233E）とが所定の割合で含まれている。さらに、副生成物として、（B）3-クロロ-1,1,1,3-テトラフルオロプロパン（244fa）、2-クロロ-1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン（235da）、1-クロロ-1,1,4,4,4-ペンタフルオロ-2-ブテン（1335）等の1233Zと沸点が近接した蒸留分離困難物質の何れかが含まれる場合がある。

[0090] 上述したように、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン（1233EZ）を含む第1組成物は、1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン（240fa）とフッ化水素を反応させて得ることができ、公知の方法を用いることができる（特開平9-183740号公報、特許3031456号など参照）。尚、原料の1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン（240fa）は、塩化ビニルのクロロホルム付加により得ることができる。

[0091] (2) 第2工程

第2工程は蒸留工程である。具体的には、第2工程は、第1工程で得られた第1組成物から、3-クロロ-1,1,1,3-テトラフルオロプロパン（244fa）、2-クロロ-1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパ

ン（235da）、1-クロロ-1, 1, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブテン（1335）から選ばれる少なくとも1種の化合物を蒸留により除去して、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン（1233E）を主成分とする第2組成物を得る工程である。

[0092] フッ素化反応で得られる第1組成物には、目的化合物であるシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン（1233Z）（沸点：39℃）と、いずれも沸点が40度近傍で1233Zと蒸留分離が困難な3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン（244fa）、2-クロロ-1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（235da）、1-クロロ-1, 1, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブテン（1335）等の不純物が含まれていることが多い。

[0093] トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン（1233E）の沸点は19℃であり、目的化合物である1233Zより沸点が低く、244fa、235da、1335とは容易に蒸留分離することができる。したがって、第2工程によれば、第3工程の異性化反応において、蒸留困難な不純物を含まない1233Eを原料とすることができるため、より高純度な1233Zを得ることが可能となる。

[0094] 当業者が製品中にこれらの不純物の混入を許容する場合は、蒸留操作を省略してもよい。しかし、通常、高純度の1233Zが求められるので、第3工程（異性化反応）の原料となる1233E中に244fa、235da、1335等の不純物は実質的に含まれないことが好ましい。実質的に含まないとは、具体的に原料組成物におけるこれら各々の含有率が、2%未満、好ましくは1%未満、より好ましくは0.5%未満、さらに好ましくは0.1%未満であることを意味する。最終的に1233Zの純度や蒸留効率は原料である1233Eを含む原料組成部中に含まれる不純物の含有率に依存する。

[0095] これらの不純物を除去するための方法としては、第1組成物の蒸留が最も簡便で効率的な精製方法であるが、吸着等の他の方法で精製することも可能

である。蒸留は公知の方法を用いることができる。充填等、泡鐘塔など何れの形式でもよく、充填剤はヘリパック、ラシヒリング、ポーリングなど特に限定されない。蒸留圧力は特に限定されず、減圧、常圧、加圧下で行うことができるが、常圧蒸留もしくは加圧蒸留の操業が容易である。

[0096] 第3工程（異性化反応）の原料中に1233Zを含むことも許されるが、理論的に、熱力学的な平衡組成に収束されるので、1233Eを含む原料組成物中に1233Zが多く含有されていた場合、1233Eから1233Zへの見かけ上の転化率は小さくなる。

[0097] また、1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロペン（1234）や1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, (245fa)）等の低沸成分も240faのフッ素化反応で副生することがあるが、これらは、予め蒸留等により分離してもよいし、第3工程（異性化反応）の原料となる1233Eに混入してもよい。なぜならば、これらは目的化合物である1233Zと最終蒸留で容易に分離できるためである。また、本発明者らが鋭意検討した異性化反応条件においては、これらの低沸分は、有機物が分解する高温条件にも関わらず、蒸留困難物質へ、実質的に転化しないことが判明した。

[0098] 以上より、第2工程は、1233Eよりも高沸のフラクションを除去するだけで、蒸留分離困難な244fa、235da、1335を除去できるので、操業が容易である。また、酸分、水分は装置の腐食を引き起こすことがあるため、これらを含む1233Eを使用する場合は、水洗、乾燥等の前処理を行うことが好ましい。

[0099] 以下、第1工程であるフッ素化反応工程及び第2工程である蒸留工程の手順の一例を述べる。尚、本発明のシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン（1233Z）の製造方法は、以下の手順に限定されるわけではない。

[0100] [触媒調製例、活性炭]

1リットルガラス製フラスコに、表面積1200 m^2/g 、細孔径18オン

グストロームの粒状椰子殻炭（武田薬品工業製粒状白鷺G 2 X、4～6メッシュ）0.2リットルを入れ130～150℃に加温した後、真空ポンプにより水分を除去した。水分の留出が認められなくなった時点でフラスコ内に窒素を導入して常圧とした。

[0101] [原料調製例]

還流冷却器と攪拌機とを備えたSUS316L製1リットルオートクレーブに、触媒調製例1に示した活性炭100ミリリットル、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン0.3モル（50.4g）を仕込み、攪拌しながら温度を180℃に保ち、フッ化水素の供給速度を0.75g/min、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンを0.425g/minの速度で反応器に供給した。反応の進行とともに塩化水素の発生により系内の圧力は上昇するが、反応器後部に備えた背圧弁により1MPaとした。反応開始3時間後には反応は安定したので、反応器から流出する生成ガスを水中に吹き込み酸性ガスを除去した後、ドライアイス-アセトントラップで有機物を捕集した。

[0102] 上記の方法で得られた有機物を氷水で洗浄し、モレキュラーシーブス4Aで脱水後、3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン（244fa）等の不純物を取り除くために、常圧蒸留にて18℃から19℃の留分を得た（組成は、表1の原料組成として示した）。なお、釜残を分析した結果、シス体（1233Z）が主成分で、3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン（244fa）、2-クロロ-1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（235da）、1-クロロ-1, 1, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブテン（1335）が確認された。このフッ素化反応工程及び蒸留工程によって得られた3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン（244fa）、2-クロロ-1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（235da）、1-クロロ-1, 1, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブテン（1335）等の不純物を含まない純度99.19%のトランス体（1233E）が得られた。以後の異性化工程において、第2工

程で得られた高純度の 1 2 3 3 E を使用することにより、高純度の 1 2 3 3 Z を得ることが可能になる。

[0103] (3) 第3工程

第3工程は異性化反応工程である。具体的には、第3工程は、第2工程で得られた第2組成物に含まれる 1 2 3 3 E を異性化させ、目的化合物である 1 2 3 3 Z の含有率を高めた第3組成物を得る工程である。第3工程の異性化反応工程は、上述のラジカル異性化が適用される。固体触媒を用いずにラジカル発生剤を添加すると、異性化反応工程において、目的化合物となる 1 2 3 3 Z と共沸もしくは共沸様挙動を示す 3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパン (2 4 4 f a) や 2-クロロ-1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (2 3 5 d a) の副生成を抑制することができるため、より高純度の 1 2 3 3 Z を得られるという利点がある。

[0104] 本発明のシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 Z) の製造方法は、上述の第1工程～第3工程に加えて適宜、以下の第4工程及び第5工程を含んでもよい。

[0105] (4) 第4工程

第4工程は、第3工程で得られた第3組成物において、目的化合物である 1 2 3 3 Z と 1 2 3 3 E 及びその他の生成物とを分離する工程である。

[0106] 具体的には、第4工程では、第3工程における異性化で得られた 1 2 3 3 Z と 1 2 3 3 E を主成分とする混合物をスクラバー方式で水洗して酸分を除去し、ゼオライト等で乾燥後、通常の蒸留操作を行うことにより容易に 1 2 3 3 Z と 1 2 3 3 E とをそれぞれ、高純度で単離することができる。

[0107] 蒸留操作における蒸留塔の段数は特に制限が無いが、5段から50段の蒸留塔が適用されてもよい。好ましい 1 2 3 3 Z の純度は98%以上であり、さらに好ましくは99%以上である。本発明の第4工程を用いれば、99.9%以上の超高純度 1 2 3 3 Z も容易に製造可能である。

[0108] (5) 第5工程

第5工程は、第4工程で分離された 1 2 3 3 E を回収し、第1工程～第3

工程の何れかで再利用する工程である。分離された 1 2 3 3 E は、異性化反応工程及び／又はフッ素化工程に再度戻ることができる。また、そのまま硬質ウレタンフォーム発泡剤などとして製品化されてもよい。この第 5 工程によれば、回収した 1 2 3 3 E を有効に活用することができる。特に、第 3 工程に戻すプロセスが合理的である。

[0109] 上述した第 1 工程乃至第 5 工程を含む 1 2 3 3 Z の製造工程を図 3 に示す。

[0110] 上述の製造方法で得られた高純度な 1 2 3 3 Z は、種々の用途に使用できる。例えば、洗浄剤の用途に適しており、指紋、切削油、シリコン、マシン油、パーティクル等の除去に優れている。実質的に不純物を含まないため、不純物成分による悪影響の懸念も無い利点がある。また、1 2 3 3 Z は、3, 3, 3-トリフルオロプロピンなどのトリフルオロプロピン等の原料として使用することが知られており（特開 2 0 0 8-2 8 5 7 1 号公報）、高純度のトリフルオロプロピン類を製造するにおいても好適である。また、99.9%以上の超高純度 1 2 3 3 Z は、不純物を含まないため非常に安定であり、その他の用途にも使用できる。例えば、ヒートポンプ、ヒートパイプ等の作動流体用途や太陽電池冷却剤の場合は高い安定性が要求されるため、上述の製造方法で得られた高純度 1 2 3 3 Z は非常に好適である。太陽電池冷却剤とは、自然循環型沸騰冷却用の作動流体であり、太陽電池パネルの上部に設置するタイプの自然循環型沸騰冷却装置の場合、天板が太陽光を通すために透明であるため、特に太陽光における安定性が要求されている。

[0111] [実施例]

以下、本発明のシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（1 2 3 3 Z）の製造について、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。ここで、組成分析値の「%」は、反応混合物をガスクロマトグラフィー（検出器：FID）によって測定して得られた組成の「GC面積%」を表す。尚、表示桁数以下は四捨五入した。例えば、0.00%は0.005 GC面積%未満であることを示して

いる。

[0112] 図4に示す気相反応装置を用いて、トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(1233E)の異性化反応を行った。反応管の加熱部や熱電対保護管は石英製で、外径10mm、内径8mm、長さ500mmであり、外径6mmの熱電対保護管を有する。予熱部(長さ120mm)と反応部(長さ380mm)のそれぞれを独立して加熱できるように2本のヒーターを設置している。実際に異性化反応が進行する加熱部の空間の容積は8.4cm³である。反応管の上部には、圧力計、窒素、空気、塩素等の無機ガス導入口、1233E等の有機物原料導入口を設け、反応管の下部にはガスサンプリング口を設置した。さらに、反応管の出口の後段には、順に、氷で冷却したガス洗浄瓶、乾燥塔、ドライアイス-アセトントラップで冷却したステンレススチールトラップを設置した。ガス洗浄瓶には、10gの重曹を190gのイオン交換水で溶かした溶液を充填した。乾燥塔には、合成ゼオライト(MS-3A)を充填した。また、トラップの出口には、ピンホールを空けたゴム風船を設置した。尚、反応管には、触媒等の充填物は使用せずに、空塔(空の状態)で異性化を行った。

[0113] 異性化反応の手順として、窒素を無機ガス導入口から供給し、反応管の上部と下部のシースヒーターを、それぞれ独立してPID式温度コントローラーを用いて所定温度に制御し、次いで、有機物原料導入口から1233Eを含む原料組成物を所定の供給速度で導入すると同時に窒素の流通を止めた。反応が定常状態を示したときに、生成ガスをガスサンプリング口で採取してガスクロマトグラフで分析した。実施例1~5及び比較例1~3の実験条件と得られたガス組成の結果について表1に示す。尚、原料組成物は、240faを液相でフッ素化後、水洗乾燥したものを蒸留精製して調製した。この1233Eを主成分とする原料組成物に含まれる235da、244fa、1335濃度は0.01mol%未満であった。

[0114] [実施例A-1]

窒素(300ml/分)を流通させながら、上部の予備加熱部を250℃

、下部の反応加熱部を450℃に加熱後、原料導入口から原料として純度99.23%の1233E（シス体（1233Z）：0.09%含有）を1.27g／分、ラジカル発生剤として塩素（Cl₂）を4.3ml／分の供給速度で供給し、1分後に窒素の供給を停止した。4時間後にガスサンプリング口から、ガスタイトシリンジで採取したガスを分析した。原料の供給方法としては、1233Eとラジカル発生剤となる塩素（Cl₂）との混合物を反応管に供給した。また、目視観察した結果、オイル分の生成は認められなかった。尚、実施例A-1においては、反応管の材質として石英を使用した。塩素／1233Eのモル比は0.020である。

[0115] [実施例A-2、A-3、A-5]

反応温度、原料供給速度を変更した以外は、実施例A-1と同様の実験を行った。実施例A-2、A-3、A-5における反応温度、原料供給速度は、表1に示す。また、目視観察の結果、オイル分の生成は認められなかった。尚、実施例A-2、A-3において、塩素／1233Eのモル比は、実施例A-1と同様に0.020である。また、実施例A-5において、塩素／1233Eのモル比は、0.0020である。

[0116] [実施例A-4]

石英製反応管の代わりに同じ大きさのNi製反応管を用いる以外、実施例A-3と同じ実験を行った。その結果を表1に示す。また、目視観察の結果、オイル分の生成は認められなかった。特に、反応管の材質の違いの有意差は特に認められなかったことから、壁効果よりもラジカルの存在が大きいことが示唆された。

[0117] [比較例A-1～A-3]

比較例A-1～A-3として、ラジカル発生剤である塩素を添加しない以外は、実施例A-1～A-3と同じ実験条件で反応を行った。その結果、塩素を添加しない場合、異性化反応は進行しなかった。

[0118]

[表1]

原料	1,2,3,3-E導入速度 (g/min)	塩素導入速度 (g/min)	反応温度(℃)	反応時間(s)	原料生成物組成(質量%)		
					1,2,3,3-E	1,2,3,3-Z	その他
実施例A-1	1.17	4.3	480	0.87	83.37	14.74	1.89
実施例A-2	1.14	3.9	480	1.12	83.32	13.85	1.23
実施例A-3	0.75	2.8	480	1.25	87.58	11.27	1.15
実施例A-4	0.75	2.8	380	1.70	87.68	11.32	1.00
実施例A-5	1.13	0.8	480	0.87	83.21	15.34	1.45
比較例A-1	1.27	0.0	480	0.88	87.81	1.13	1.06
比較例A-2	1.13	0.0	480	1.07	98.34	0.08	1.80
比較例A-3	0.75	0.0	480	1.74	88.45	0.48	1.06

[0119] 実施例A-1～A-5及び比較例A-1～A-3の結果を参照すると、固体触媒を用いることなく、ラジカル発生剤として塩素を添加することによって、高い転化率で1,2,3,3-Eから1,2,3,3-Zへの異性化反応が進行できることが分かった。また、実施例A-1～A-5によると、本発明の異性化反応を行った反応生成物中には、1,2,3,3-Eまたは1,2,3,3-Zに塩素が付加された副生成物はほとんど検出されなかった。そのため、本発明においてラジカル発生剤を加えても、ラジカル発生剤として塩素を加えた場合においても、1,2,3,3-Eに塩素が付加された $\text{CF}_3\text{-CHCl-CHCl}_2$ の副生は僅か0.1%程度であり、副反応は起こりにくく、異性化の反応が主反応として進行していることが分かる。

[0120] また、実施例A-5によると、ラジカル発生剤である塩素ガスを計測下限の微量添加した場合でも、1,2,3,3-Eから1,2,3,3-Zへの異性化反応を高い転化率で行うことができることが分かった。また、比較例A-1～A-3を参照すると、ラジカル発生剤を添加しなくても1,2,3,3-Eから1,2,3,3-Zへの異性化反応はわずかに進行するが、1,2,3,3-Eの転化率は数%であり、十分な転化率ではなかった。

[0121] [比較例A-4]

(1,2,3,3-Eの予熱器での異性化の確認)

図5に示す装置の左部のみを稼動して、1,2,3,3-Eの予熱器での異性化の確認実験を行った。300Wのシースヒーターで加熱された10mm、内径8mm、長さ400mmのハステロイC276(TM)製の予熱器に純度99.99%の1,2,3,3-E(1,2,3,3-Z:0.00%、その他:0.01%)を1

. 38 g／分の速度で流通させた。このとき、予熱器の出口温度は355℃であった。サンプリング口Aで、このガスを分析した結果、1233E：99.88%、1233Z：0.04%、その他：0.08%であり、この条件では実質的に1233Eから1233Zへの異性化が進行していないことが確認された。

[0122] [比較例A－5]

(不活性ガスを用いた場合の確認)

図5の装置の全部を稼動して、不活性ガスを用いた実験を行った。比較例A－4の動作に加えて、右部と中央部を稼動させた。右部は空気もしくは窒素の予熱装置である。300Wのシースヒーターで加熱された外径3mm、内径2mm、長さ2000mmのSUS316製コイルに窒素を6cc／分の速度で流通させた。このとき、予熱器の温度は359℃であった。353℃に加熱された1233Eと358℃に加熱された窒素とを、外径6mmの熱電対保護管を有する外径10mm内径8mmの加熱部長さ380mm、加熱部の容積8.4cm³のハステロイC276(TM)の反応管に導入した。このとき、入口部(上部)の温度は370℃、中央部の温度は421℃、出口部(下部)の温度389℃であった。サンプリング口Bで、このガスを分析した結果、1233E：98.72%、1233Z：1.04%、その他：0.24%であり、ラジカル発生剤が無い系では温度を420℃に上げて、1233Zが僅か1%程度しか生成しておらず、殆ど異性化が進行していないことが確認された。本実験における中央反応器における滞留時間(接触時間)は0.84秒である。

[0123] [実施例A－6]

窒素の代わりに空気を用いる以外、比較例A－5と同じ実験を行った。このとき、入口部(上部)の温度は370℃、中央部の温度は420℃、出口部(下部)の温度388℃であった。サンプリング口Bで、このガスを分析した結果、1233E：88.48%、1233Z：11.01%、その他：0.51%であり、ラジカル発生剤である空気を触媒量添加することによって

、10倍以上の収率で1233Zが得られることが判明した。本実験における中央反応器における滞留時間（接触時間）は0.84秒であり、ワンパスで11%の目的化合物が得られるので非常に効率的な方法であることが判明した。左部反応管にハステロイCおよびSUS316のテストピースを入れて、この反応を通算200時間継続したところ、何れも、年間腐食速度は0.1 mm/y以下であった。また、中央部反応管におけるハステロイC276（TM）製熱電対保護管の重量および外径測定を行ったところ、年間腐食速度は0.1 mm/y以下であった。尚、本反応の出口以降は、図4に示す装置と同様の捕集設備を有する。

[0124] [比較例A-6]

（SUS316の耐久性実験）

中央部反応管における熱電対保護管をSUS316製にする以外、実施例A-6と同じ実験を50時間行った。実験終了後、保護管が腐食して、表面の剥離が観測された。

[0125] [実施例A-7]

（リサイクル実験）

実施例A-6の実験において、16.1 kgの生成物を得た。これを、氷水による水洗2回とゼオライトによる乾燥を行ない、13.6 kgの乾燥物を得た（主な質量ロスは、ゼオライトへの吸着分である）。これを理論段数20段の蒸留塔で蒸留し、純度99.41%の1233Eフラクション（1233Z：0.59%含有）を9.8 kg、純度99.9%の1233Zフラクション1.1 kgを得た。純度99.41%の1233Eを原料として、実施例A-6と同じ反応を再度行った。このとき、入口部（上部）の温度は371℃、中央部の温度は421℃、出口部（下部）の温度389℃であった。サンプリング口Bで、このガスを分析した結果、1233E：88.03%、1233Z：11.23%、その他：0.31%であり、1233Eをリサイクルできることが確認できた。

[0126] [実施例A-8]

図4に示した気相反応装置を用いて、トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(1233E)の異性化反応を行った。フード内に、それぞれ独立して温度制御可能な2本のシースヒーターを巻いた石英製反応管(外径8mm、内径6mm、長さ600mm)を縦置きした。反応管上部には圧力ゲージ、窒素導入口、有機物導入口を設置し、出口にはガスサンプリング口を設置した。上部の加熱ゾーン(予備加熱部、250℃設定)の長さは200mmであり、下部の加熱ゾーン(反応温度は後述の表6参考)の長さは300mm(反応部の容積:8.48ml)である。反応管出口には、氷で冷却したガス洗浄瓶(内容物:10gの重曹を190gのイオン交換水に溶かしたもの)、合成ゼオライト(MS-3A)を充填した乾燥塔、ドライアイス-アセトンで冷却したステンレススチール製(SUS製)トラップ(出口はピンホールを開けたゴム風船)を設置した。窒素(300ml/分)を流通させながら、上部の予備加熱部を250℃、下部の反応部を450℃に加熱後、純度99.23%のトランス体(1233E)(シス体(1233Z):0.09%含有)を1.27g/分、ラジカル発生剤として塩素(Cl_2)を4.3ml/分の速度で供給し、1分後に窒素の供給を停止した。4時間後にガスサンプリング口から、ガスタイトシリンジで採取したガスを分析した結果を表2に示す。また、目視観察した結果、オイル分の生成は認められなかった。

[0127] [実施例A-9、A-10]

反応温度、有機物供給速度を変更した以外、実施例A-8と同様の実験を行った。その結果を表2に示す。また、目視観察の結果、オイル分の生成は認められなかった。

[0128] [実施例A-11]

石英製反応管の代わりに同じ大きさのNi製反応管を用いる以外、実施例A-10と同じ実験を行った。その結果を表2に示す。また、目視観察の結果、オイル分の生成は認められなかった。特に、反応管の材質の違いの有意差は特に認められなかったことから、壁効果よりもラジカルの存在が大きい

ことが示唆された。

[0129] [比較例 A-7 ~ A-9]

塩素を添加しない例を比較例として示す。実験方法とは実施例 A-8 と同様であり、詳しい反応条件および結果を表 2 の通りである。塩素が無い系では実用的に異性化は進行しなかった。

[0130] [表 2]

原料	1233E 導入速度 (g/min)	塩素導入速度 (mL/min)	反応温度(°C)	接触時間(s)	原料生成物組成(重量%)		
					1233E	1233Z	その他
実施例 A-6	1.27	4.3	450	0.87	83.33	16.66	0.00
実施例 A-9	1.14	0.8	490	1.12	85.32	14.68	1.28
実施例 A-10	0.75	2.8	350	1.70	87.88	12.12	1.15
実施例 A-11	0.75	2.8	350	1.70	87.88	12.12	1.20
比較例 A-7	1.27	0.0	450	0.80	97.81	1.13	1.06
比較例 A-8	1.13	0.0	490	1.07	98.34	0.66	1.80
比較例 A-9	0.75	0.0	350	1.74	98.48	0.52	1.00

[0131] [比較例 A-10]

実施例 A-9 の分析終了後、塩素の供給だけを止めた。60 分後に生成物組成を確認したところ、シス体 (1233Z) は僅か 0.16 面積%であった。再び実施例 A-9 に条件に戻すと (塩素を再供給すると)、シス体 (1233Z) の生成物組成は 13.52% に直ちに回復した。

[0132] [比較例 A-11]

外径 10 mm、内径 8 mm 長さ 350 mm のハステロイ C276 製の反応管 (充填物無) をヒーター (設定温度: 331°C) で加熱した。ここに、原料 (組成はトランス体 (1233E): 99.380%、シス体 (1233Z): 0.0204%、その他: 0.6716% を 1.38 g/min の速度で流通させた。その時の出口ガスの温度は 358°C であった。出口ガスを分析した結果、組成はトランス体 (1233E): 99.2927%、シス体 (1233Z): 0.0872%、その他: 0.6201 であった。ラジカルが存在しない系において、360°C 未満の場合、シス体 (1233Z) の組成が 0.0204% → 0.0872% であり、実質的に異性化が進行しないことが確認された。

[0133] [実施例 A-12]

ヒーター（加電圧：50V）で加熱された外径3mm×内径2mm×長さ2000mmのSUS製コイル（充填物無）に塩素ガス（Cl₂）を2cc/minの速度で流通させたところ、コイルの出口ガスの温度は359℃であった。このガスと比較例B5で358℃に加熱されたガスを、ヒーター（設定温度：372℃）で加熱された外径10mm、内径8mm長さ440mmの Hastelloy C276 製の第2反応管（充填物無）に導入した。この時の第2反応管の内温は入口361℃、中央385℃、出口378℃であった。出口ガス分析した結果、組成はトランス体（1233E）：88.2033%、シス体（1233Z）：10.6753%、その他：1.1214%であった。ラジカルを発生する塩素を添加することによって、シス体（1233Z）の組成が0.0872%→10.675%と、異性化が顕著に進行したことが確認された。

[0134] [実施例A-13]

塩素の代わりに空気6cc/min、長さ440mmの第2反応管の設定温度を409℃にする以外、実施例A-12と同様の実験を行った。空気の出口ガスの温度は359℃であり、この時の第2反応管の内温は入口371℃、中央423℃、出口392℃であった。出口ガス分析した結果、組成はトランス体（1233E）：88.4959%、シス体（1233Z）：10.8612%、その他：0.6429%であった。ラジカルを発生する空気を添加することによって、シス体（1233Z）の組成が0.0872%→10.8612%と、異性化が顕著に進行したことが確認された。

[0135] 以上に述べたように、トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン（1233E）からシス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン（1233Z）への異性化反応において、ラジカル発生剤を添加することにより、固体触媒を使用することなく、高い転化率でトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの異性化反応を進行させることが可能となる。

[0136] また、工業的にトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-

プロペン（1 2 3 3 E）をシス－1－クロロ－3， 3， 3－トリフルオロ－1－プロペン（1 2 3 3 Z）に異性化する場合、ニッケル等を含む耐蝕性のある合金を主体とする反応管を用いたとしても、600℃以上の高温条件下で反応を行うと、反応管の腐食が進み、肉厚の反応管を用いたとしても毎年交換しなければならず、操業の妨げとなる。しかしながら、本発明のトランス－1－クロロ－3， 3， 3－トリフルオロ－1－プロペン（1 2 3 3 E）からシス－1－クロロ－3， 3， 3－トリフルオロ－1－プロペン（1 2 3 3 Z）への異性化工程を含むシス－1－クロロ－3， 3， 3－トリフルオロ－1－プロペンの製造方法によれば、異性化工程におけるラジカルの触媒的な作用によって、反応温度を従来よりも100℃～300℃下げることができ、反応管の腐食を防止することが可能となる。

[0137] シス－1－クロロ－3， 3， 3－トリフルオロ－1－プロペン（1 2 3 3 Z）の無触媒異性化工程を含む製造方法

尚、本発明のシス－1－クロロ－3， 3， 3－トリフルオロ－1－プロペン（1 2 3 3 Z）の製造方法に含まれるトランス－1－クロロ－3， 3， 3－トリフルオロ－1－プロペン（1 2 3 3 E）の異性工程は、ラジカル発生剤を添加することなく、無触媒条件下の高温領域においても行うことができる。以下、無触媒、高温条件下でのシス－1－クロロ－3， 3， 3－トリフルオロ－1－プロペン（1 2 3 3 Z）の製造方法について述べる。

[0138] 1 2 3 3 Eを1 2 3 3 Zに変換する異性化反応において、熱力学的な平衡反応の観点から、反応温度を高温にすれば、1 2 3 3 Zの生成が有利になる知見が、1 2 3 3 Eと1 2 3 3 Zのボルツマン分布の温度依存性の計算結果より得られている（図1参照）。これは、実験値と比較的一致性の良い非経験的計算手法であるB3LYP/6-311+G**で求められたものであるが、現在の技術水準では、シュレディンガーの波動方程式を仮定の設定なくして解くことはできない。即ち、この図は仮定の上での推算値である。また、このボルツマン分布は、単純に1 2 3 3 Eと1 2 3 3 Zのエネルギー準位で求めた平衡値であり、その温度における1 2 3 3 E Zの安定性（分解、

重合、E Z異性化以外の副反応)や遷移状態や活性化エネルギーを考慮していない。気相流通法の場合は、反応時間(接触時間、滞留時間)が非常に短いので、平衡値に達せず、実験値と計算結果が乖離することもありうる。以上より、計算結果を参酌することは合理的であるが、実際に実験を行わないと、結論を導くことは出来ない。

[0139] 1 2 3 3 Eを1 2 3 3 Zに変換する異性化反応において、金属酸化物または金属化合物を担持した担持触媒等を用いて、反応温度を高温領域(例えば、450℃以上)で行う場合、触媒表面上で原料がコーキングしたり、タール化することがある。また、1 2 3 3は分子内に二重結合を有し反応性が高いため、反応温度が450℃以上の高温になると、不純物として好ましくない、タールやオイル成分又はトリフルオロプロピン類(TFPy)などが副生してしまうことがある。さらに、反応温度を高温にすると、消費電力等のランニングコストが高くなってしまう。

[0140] このように、接触反応においては、反応温度を高温にすれば、1 2 3 3 Zの生成は有利になるが、反応温度を高温にした場合、触媒表面上でのコーキング、タール化など不純物の副生やランニングコストなどの生産性の観点から、1 2 3 3 Zの生成に有利な平衡条件に見合う、工業的規模で、高純度かつ効率的な1 2 3 3 Zの製造は難しかった。

[0141] 本発明において、シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン(1 2 3 3 Z)の原料となるトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン(1 2 3 3 E)は、トランス体(1 2 3 3 E)の純物質であってもよく、もしくはシス体(1 2 3 3 Z)とトランス体(1 2 3 3 E)とを含む混合物(1 2 3 3 E Z)であってもよい。トランス体(1 2 3 3 E)は、公知の方法で製造されたものが使用可能であり、例えば、気相中で1,1,1,3,3-ペンタクロロプロパン(240fa)をフッ化水素と反応させることにより得られるトランス体(1 2 3 3 E)とシス体(1 2 3 3 Z)との混合物、また、この混合物を公知の精製処理に付して得られた組成物であってもよい。

- [0142] 通常、公知の製造方法によって得られたトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン、トランス体(1233E)とシス体(1233Z)とを含む混合物(1233EZ)であり、1233Eとシ1233Zとの比率は熱力学的な平衡に支配される。この平衡比は、図1のボルツマン分布の計算例によって示されるように、温度条件に依存するものである。実際に観測されるトランス体(1233E)とシス体(1233Z)との比は、計算値は同じ傾向であるが、絶対値が異なることがある。尚、平衡比は、反応容器の種類や形状、触媒の存在などの反応条件によっても変化する。
- [0143] トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン(1233E)からシス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン(1233Z)への異性化反応は、触媒を添加することなく高温条件下で1233E:1233Zの平衡比を熱力学平衡点に速やかに到達させるものである。したがって、1233Zの含有率が高い原料を用いると、1233Eから1233Zへの見かけ上の転化率が小さくなる。
- [0144] 上述したように、目的化合物として1233Zを得たい場合、純物質の1233Eが原料として理想であるが、原料組成物中に1233Zを含有する1233EZを使用してもよい。平衡に着目すれば原料組成物中の1233Zの含有比率が少ない程好ましく、原料組成物中に存在する1233Eの割合は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。
- [0145] 原料における1233Z/1233Eの質量比は、ゼロに近いほど好ましい。1233Z/1233Eの質量比は、具体的には0から0.2が好ましく、さらに好ましくは0から0.1である。なお、1233Zを目的化合物とする場合の原料は1233Eであるので、1233Eがゼロの場合はない。
- [0146] 1233Eと1233Zとは、沸点の違いから蒸留で容易に分離できる。そのため、1233Eと1233Zとの混合物を原料として用いる場合は、

予め1233Zを蒸留で分離してから、1233Eの含有率が高い原料組成物を用いることが推奨される。1233Zと1233Eとの混合物を蒸留分離し、1233Zは製品として、1233Eを原料として使用することが好ましい。

[0147] また、本発明のシス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン(1233Z)の製造方法における1233Eの異性化により得られた1233Zを含む生成物を捕集し、1233Eと1233Zとを蒸留等によって単離後、未反応の1233Eを再び原料として使用することは、原料を効率的に使用する観点から合理的で好ましい。未反応の1233Eを原料として再利用することによって、効率的に1233Eを1233Zに転化することが可能となる。

[0148] 上述したように、金属酸化物または金属化合物を担持した担持触媒等を用いた高温条件下の反応では、予期せぬ熱分解反応等が懸念されるが、本発明者らが、鋭意検討した反応条件では、本反応の選択率は非常に高く、生成物には蒸留分離困難な3-クロロ-1,1,1,3-テトラフルオロプロパン(244fa)、2-クロロ-1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(235da)、1-クロロ-1,1,4,4,4-ペンタフルオロ-2-ブテン(1335)等の不純物を実質的に含まないので、リサイクルトランス体(1233E)を用いて再反応しても、容易に高純度化可能なシス体(1233Z)が得られることが特徴である。もちろん、未反応のトランス体(1233E)を発泡剤等に活用したり、フッ素化して、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(245fa)や1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(1234EZ)等の有用物質に誘導することも可能である。

[0149] 異性化反応は、反応器を用いて、トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロパン(1233E)を主成分とする第2組成物を反応領域へ導入する気相反応によって行われる。反応器の材質はカーボン、セラミックス、ステンレス、ニッケル、ハステロイ、モネル、インコネル等の耐蝕材が好ましく、ニッケル、モネル、ハステロイ、インコネルがより好ましい。反

応形式は、バッチ式でも流通式でも特に限定されないが、一般的な気相流通方式が好ましい。原料と一緒に窒素等のイナータガスを同伴させることも可能である。反応圧力は、加圧下でも減圧下でも特に制限が無いが、常圧近傍での操作が容易である。但し、1 MPa以上の加圧反応は高価な耐圧性の装置が必要となるだけでなく、原料もしくは生成物の重合が懸念されるので好ましくない。空の管を加熱するだけでよいが、所望によりスタティックミキサーやラシヒリング等の充填材を入れるようにしてもよい。これらの材質も上記のような耐蝕材が推奨される。もし、アルミナ等を充填材として用いたい場合、触媒活性を無くすために、例えば1300℃以上で焼成してイナータ化する処理が推奨される。さもなければ、充填材表面上で原料がアルミナ上でコーキングしたり、タール化することがある。また、予期せぬ蒸留難分離物質が副生することもありうる。この状態で反応を継続すると、触媒上にコーク分が堆積して閉塞する危険も有する。充填物の比表面積は5 m²/g以下のものが好ましい。これよりも大きい場合は同様に触媒活性を示す事があり、上記のようなタール化等が起こりうる。即ち、本発明では、触媒の存在は忌避される。尚、装置（反応器）の加熱方法は特に制限されないが、電気ヒーターやバーナーで直接加熱する方法か溶融塩、砂を用いて間接的に加熱方法が推奨される。

[0150] 異性化反応を行う温度は、450℃以上、700℃以下、好ましくは500℃以上、700℃以下、さらに好ましくは550℃以上、650℃以下である。所定温度に加熱した管を流通させることによって、効率的にトランス体（1233E）の一部がシス体（1233Z）に異性化される。ボルツマン分布の計算例のように、1233Eから1233Zへの異性化反応は吸熱的であり、熱力学的に温度が高ければ高い程有利である。即ち、熱力学的平衡において不利な1233Zを所望する場合、平衡の制限があるので、上記のような実用的な温度領域において、概ね20%以上の収率を望むことはできない。その場合、反応生成物を蒸留によって、目的化合物である1233Zと未反応の1233Eとに分離し、分離された1233Eを回収して原料

化合物として再利用することができる。

[0151] また、アレニウス式によると反応温度が高ければ高い程、反応速度が大きくなることが示されているので、当然高温の方が平衡に達するのも速くなるが、特許文献10（米国特許出願公開第2010/0152504号明細書）において有効と記載されているような触媒を用いた場合、400℃以上の高温下で反応させると、原料および生成物は多重結合を有する化合物であるので、重合してコークやタールに変質してしまうことが多い。特に長時間400℃以上で反応を行うと、オイル分が副生して原料を浪費したり、コーキングによって触媒活性が低下したり、場合によれば閉塞することがある。本発明で見出した無触媒の異性化方法で実施すると、平衡が有利な450℃以上の反応温度でもタールやコークの発生を抑制できることが判明した。言い換えれば、無触媒の場合400℃未満においては、実質的に異性化が進行しにくい、450℃から700℃の領域において、効率的に異性化が可能である。しかし、700℃よりも反応温度が高い場合、条件によって、予期せぬ蒸留分離困難物質が副生したり、好ましく無い不純物であるTFPy（ $\text{CF}_3\text{-CH}\equiv\text{CH}$ ）または（ $\text{CF}_3\text{-CH=CH-CF}_3$ ）の副生が顕著となり、オイルやタール分が増加するので好ましく無い。また、700℃以上の場合、特殊な耐熱合金の反応管が必要となる。

[0152] 通常、気相流通方式の反応時間は接触時間で表わされる。本発明では触媒を用いていないため、接触時間と同じ概念を滞留時間と呼ぶ。滞留時間は反応管の反応部の容積（ml）を反応温度での供給ガスの流速（ml/秒）で除した値（秒）である。例えば、トランス体（1233E）のみを0.59g/分で、500℃に加熱した内容積8.48mlの反応管（空塔）に供給したとき、トランス体（1233E）を理想気体と見なすと、 $0.59 / 130.5 \times 22400 \times 773 / 273 / 60 = 4.779$ （ml/s）の速度で反応部を通過する。よって、滞留時間は $8.48 / 4.779 \div 1.8$ （秒）となる。

[0153] 滞留時間は、通常、0.01秒以上、50秒以下であり、好ましくは0.

1 秒以上、10 秒以下である。一般に滞留時間が0.01 秒より短いと転化率が低くなることがあり、50 秒よりも長いと、単位反応器あたりの生産性が低下するだけでなく、好ましく無い不純物TFPy ($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$) 等が副生したり、壁面にコーキングしたり、タール分が出ることがある。

[0154] ここで、適切な反応温度と適切な滞留時間の組み合わせが存在する。具体的には、図6に示すように、反応温度が450℃～700℃かつ滞留時間が0.01 秒以上、50 秒以下の組み合わせが例示される（図6の斜線部、境界を含む）。好ましくは、図8に示すように、反応温度が450℃～700℃かつ滞留時間が0.1 秒以上、10 秒以下の組み合わせが例示される（図8の斜線部、境界を含む）。一般に、好ましい反応温度領域においても、反応温度が低いときは、より高い転化率である長めの滞留時間で操業することが好ましく、反応温度が高いときは、より高い選択率である短め滞留時間が好ましい（図8の斜線部、境界を含む）。

[0155] すなわち、図6～図8において、実線内の斜線部の領域（境界を含む）は、タール化やコーキングが実質的になく、実用的な転化率が確保できる特に好ましい領域である。この領域の左側や下側は、タール化やコーキングが低い転化率が不十分な領域である。また、この領域の右側や上側は、転化率が高いがタール化やコーキングが発生する領域である。

[0156] ベストモード（反応温度600℃、滞留時間：0.3 秒）で、24 時間連続運転で年間300 日稼動の場合、僅か12 リットルの容量の反応器で1800 トン／年のランス体（1233E）が処理可能であり、理論上200 トン／年の精製シス体（1233Z）が見込めるので、150℃から350℃の触媒法（米国特許出願公開第2010／0152504 号明細書）のベストモードと比較して、非常に効率的なプロセスである。

[0157] 以下、本発明の無触媒でのシス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（1233Z）の製造について、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。ここで、組成分析値の「%」は、反応混合物をガスクロマトグラフィー（検出器：FID）

によって測定して得られた組成の「GC面積%」を表す。尚、表示桁数以下は四捨五入した。例えば、0.00%は0.005 GC面積%未満であることを示している。表3において実施例1～14、17、19、比較例1～2はガスタイトシリンジで気体のサンプルをGLC分析した結果を表し、実施例15～16、19、比較例6は-5℃に冷却したマイクロシリンジで、液体のサンプルをGLC分析した結果を表す。

[0158] 以下の方法（特許3031465号（特開2000-7592号公報）の実施例2と同様な方法）で原料となるトランス体（1233E）を含む有機物の調製を行った。

[0159] [触媒調製例、活性炭]

1リットルガラス製フラスコに、表面積1200 m²/g、細孔径18オングストロームの粒状椰子殻炭（武田薬品工業製粒状白鷺G2X、4～6メッシュ）0.2リットルを入れ130～150℃に加温した後真空ポンプにより水分を除去した。水分の留出が認められなくなった時点でフラスコ内に窒素を導入して常圧とした。

[0160] [原料調製例]

還流冷却器と攪拌機を備えたSUS316L製1リットルオートクレーブに、触媒調製例1に示した活性炭100ミリリットル、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン0.3モル（50.4 g）を仕込み、攪拌しながら温度を180℃に保ち、フッ化水素の供給速度を0.75 g/分、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンを0.42 g/分の速度で反応器に供給した。反応の進行とともに塩化水素の発生により系内の圧力は上昇するが、反応器後部に備えた背圧弁により1 MPaとした。反応開始3時間後には反応は安定したので、反応器から流出する生成ガスを水中に吹き込み酸性ガスを除去した後、ドライアイス-アセトントラップで有機物を捕集した。

[0161] 上記の方法で得られた有機物を氷水で洗浄し、モレキュラーシーブス4Aで脱水後、3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン（244fa）等の不純物を取り除くために、常圧蒸留にて18℃から19℃の留分

を得た（組成は、表7の原料組成として示した）。なお、釜残を分析した結果、シス体（1233Z）が主成分で、3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン（244fa）、2-クロロ-1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（235da）、1-クロロ-1, 1, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブテン（1335）が確認された。以後の異性化反応工程の実験では、このフッ素化反応工程及び蒸留工程によって得られた3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン（244fa）、2-クロロ-1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（235da）、1-クロロ-1, 1, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-2-ブテン（1335）等の不純物を含まない純度99.19%のトランス体（1233E）を使用した。

[0162] [実施例B-1]

図4に示すように、フード内に、それぞれ独立して温度制御可能な2本のシースヒーターを巻いた何も充填していない反応管（外径8mm、内径6mm、長さ600mm）を縦置きした。反応管上部には圧力ゲージ、窒素導入口、有機物導入口を設置し、出口にはガスサンプリング口を設置した。上部の加熱ゾーン（予備加熱部、250℃設定）の長さは200mmであり、下部の加熱ゾーン（反応部温度はA表1記載）の長さは300mm（反応部の容積：8.48ml）である。反応管出口には、氷で冷却したガス洗浄瓶（内容物：10gの重曹を190gのイオン交換水にとかしたもの）を経由後、合成ゼオライト（MS-3A）を充填した乾燥塔、ドライアイス-アセトンで冷却したステンレススチール製（SUS製）トラップ（出口はピンホールを開けたゴム風船）を設置した。窒素（300ml/分）を流通させながら、上部の予備加熱部を250℃、下部の反応部を500℃に加熱後、純度99.19%のトランス体（1233E）を0.6g/分の速度で供給し、1分後に窒素の供給を停止した。4時間後にガスサンプリング口から、ガスタイトシリンジで採取したガスを分析した結果を表3に示す。また、目視観察した結果、オイル分の生成は認められなかった。

[0163] [実施例B-2～B-13]

反応温度、有機物供給速度（滞留時間）を変更した以外、実施例B-1と同様の実験を行った。その結果を表3に示す。また、目視観察の結果、オイル分の生成は認められなかった。

[0164] [実施例B-14]

窒素100ml/分を同伴する以外、実施例B-13と同様の実験を行った。その結果を表3に示す。窒素同伴により、TFPy ($\text{CF}_3\text{-CH}\equiv\text{CH}$)等の低沸分の副生が抑制された。

[0165] [比較例B-1~B-3]

反応温度、有機物供給速度（滞留時間）を変更した以外、実施例B-1と同様の実験を行った。その結果を表3に示す。なお、比較例B-1、B-2においては、オイルの生成は認められなかったが、転化率は実用的なレベルに至らなかった。比較例B-3においては大量のオイル分の生成が認められた（ガスサンプリング口がオイルで汚れてガスクロ分析できなかった）。

[0166] [比較例B-4]

γ アルミナビーズを粉砕して、約0.5mmから1.5mmの粒8.5mlを上記の反応管に充填後、表1に記載の条件で実施例1と同様の実験を行った。オイルの生成が認められた後、反応管が閉塞したので、実験を中止した。

[0167] [比較例B-5]

AlF_3 ペレットを用いる以外は比較例B-4と同じ実験を行った。同様にオイルの生成が認められた後、反応管が閉塞したので、実験を中止した。

[0168] [実施例B-15]

物質収支を求めるために実施例B-10のサンプリング後、ガス洗浄瓶（内容物：イオン交換水（200ml））とSUS製トラップを交換し同条件で反応を継続した。124.59gフィード後（約85分後）、ガス洗浄瓶およびSUS製トラップ内の液体の両方を予め冷蔵庫で冷却した分液ロートに入れて分液した。その結果、有機物が124.33g回収された（有機物回収率は99.8%、組成はTFPy:0.04%、1234E:0.43%、1336:0.00%、245fa:0.09%、1234Z:0.17%、トランス体（12

33E): 82.81%、シス体(1233Z): 15.82%、その他: 0.64%)。また、上層の水相を水酸化ナトリウムによる中和滴定及び硝酸銀滴定したところ、有機物中の塩酸含有量は0.002wt%、フッ化水素含有量は0.05wt%であった。以上より、本条件において、オイル生成やコーキングが実質的に起こっていないことが示された。

[0169] [実施例B-16]

5質量%の重曹水(500ml)を入れたSUS製ガス洗浄瓶(3000ml)を用いる以外、実施例B-8と同様の実験を12時間行った。ガス洗浄瓶とトラップの液体を合わせて、分液することによって、2092.5gの有機物を得た。これに102gの5質量%の重曹水を加えて洗浄、分液すると、2047.7gの有機物が得られた。これに101gのイオン交換水を加えて洗浄、分液することによって、2012.1gの有機物が得られた(この時の水相のpHは8であった)。この有機相に105gのイオン交換水を加えて、同様に洗浄、分液した結果、1979.1gの有機物が得られた(この時の水相のpHは7であった)。この有機物に合成ゼオライト(MS-3A)を50g加えて、一晩冷蔵庫で保管後、濾過することによって水分8ppmのサンプルが1910.1g得られた。このサンプルを理論段数35段の蒸留塔で分留した結果を表4に示す。有機物は-5℃に冷却したマイクロシリンジを用いて液体のサンプルをGC(ガスクロマトグラフィー)で分析した。フラクション8において、99.94面積%の高純度シス体(1233Z)が得られ、このフラクションにおいて3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン(244fa)、2-クロロ-1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(235da)は検出されなかった。

[0170] [実施例B-17]

実施例B-16の蒸留で得られたフラクション2から6をブレンドしたりサイクル原料(トランス体(1233E): 純度99.61%)として、実施例B-8と同様の実験を行った結果を表3に示す。リサイクル原料でも同じ結果が得られた。

[0171] [実施例 B-18]

(用途：洗浄剤)

実施例 B-16 で得られた純度 99.94 面積% の高純度 シス体 (1233Z) を小型超音波洗浄機に仕込み、指紋が付いたガラス製レンズを 30 秒間洗浄した。洗浄後、ドライヤーで乾燥し、目視したところ、指紋が完全に除去され、シミの発生は観察されなかった。

[0172] [実施例 B-19]

(用途：太陽電池用冷却組成物)

実施例 B-16 で得られたサンプル 20 g を耐圧仕様の硝子容器に仕込み密栓した。2011 年 10 月 14 日から 37 日間、屋上にて太陽光暴露実験を行った (場所：埼玉県川越市)。試験前後のサンプルを GLC 分析した結果を表 5 に示す。本発明で得られた実質的に 3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン (244fa) を含まない シス体 (1233Z) を用いた場合は、組成変化が実質的に認められなかったが、比較例 B-6 の様に、抽出蒸留法で得られた 3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン (244fa) を含有する シス体 (1233Z) を用いると、著しい組成変化が認められた。

[0173] [比較例 B-6]

特開 2010-202640 (特許文献 11) 記載の方法で抽出蒸留後、精密蒸留したサンプルを用いる以外、実施例 B-19 と同じ実験を行った。その結果を表 5 に示す。

[0174]

[表3]

[illegible]

[表4]

フラクション	質量(g)	組成(面積%)						
		TFPy	1234E	245fs	1234Z	1233E	1233Z	その他
蒸留前(仕込み)	1904.66	0.013	0.390	0.062	0.128	83.464	15.286	0.637
トランプ	2.02	1.058	8.334	0.743	0.656	83.964	5.551	0.194
フラクション1	263.23	0.028	3.417	0.885	1.240	94.531	0.003	0.095
フラクション2	296.46	0.001	0.008	0.071	0.062	99.808	0.000	0.050
フラクション3	221.97	0.000	0.001	0.021	0.011	99.937	0.000	0.031
フラクション4	295.57	0.046	0.790	0.014	0.026	99.090	0.000	0.032
フラクション5	320.30	0.002	0.004	0.001	0.001	99.978	0.000	0.016
フラクション6	219.43	0.000	0.001	0.000	0.000	99.155	0.829	0.015
フラクション7	20.55	0.000	0.002	0.000	0.001	4.013	95.914	0.071
フラクション8	198.95	0.000	0.000	0.000	0.000	0.054	99.940	0.006
全量	62.21	0.000	0.198	0.005	0.016	1.538	77.145	21.099
総回収量	1900.69							

[表5]

	太陽光	ガスクロ組成(面積%)			
		1233Z	1233E	244fs	その他
実施例8-19 (実施例5-6で得られたサンプル)	蒸留前	99.94	0.00	0.00	0.06
	蒸留後	99.94	0.00	0.00	0.06
比較例5-6 (抽出蒸留法で得られたサンプル)	蒸留前	99.55	0.00	0.34	0.11
	蒸留後	84.82	4.73	0.34	9.11

[0175] 以上に述べたように、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン(1233E)からシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン(1233Z)への異性化反応において、ラジカル発生剤を添加することなく、無触媒で高温条件下において高い転化率でトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンの異性化反応を進行させることが可能となることが分かる。

[0176] また、本発明にて得られた高純度シス体(1233Z)は、洗浄剤として最適であり、指紋、切削油、シリコン、マシン油、パーティクル等の除去に優れている(実施例18参照)。不純物を含まないため、不純物成分によるポリマーアタック等の懸念も無い。また、TFPy等の原料として使用する場合も高純度の目的化合物が製造できる。99.9%以上の超高純度1233Zは従来法(例えば、特許文献11の抽出蒸留法で得られた1233Z)と比較して、非常に安定である(実施例19参照)。したがって、例えば、ヒートポンプ、ヒートパイプ等の作動流体用途や太陽電池冷却剤の場合は高い安定性が要求されるため、本発明で得られた高純度シス体(1233Z

)は非常に好適である。

[0177] トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 E) の製造方法

トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 E) の原料となるシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) は、シス体 (1 2 3 3 Z) の純物質、もしくはシス体 (1 2 3 3 Z) とトランス体 (1 2 3 3 E) とを含む混合物であってもよい。シス体 (1 2 3 3 Z) は、公知の方法で製造されたものが使用可能であり、例えば、気相中で1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン (2 4 0 f a) をフッ化水素と反応させることにより得られるトランス体 (1 2 3 3 E) とシス体 (1 2 3 3 Z) との混合物、また、この混合物を公知の精製処理に付して得られた組成物であってもよい。

[0178] 1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン (2 4 0 f a) をフッ化水素と反応させ得られる1 2 3 3 Eと1 2 3 3 Zとの混合物は、通常、1 2 3 3 Zと蒸留分離が困難な3-クロロ-1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパン (2 4 4 f a) や2-クロロ-1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (2 3 5 d a) を含有することがあるが、本発明の異性化においては、1 2 3 3 Zと蒸留分離困難な2 4 4 f aや2 3 5 d aとを分離しなくても実施できることは利点の一つであり、使用する原料の製造に由来する副生成物が含まれていても問題ない。

[0179] 通常、公知の製造方法によって得られたシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンは、トランス体 (1 2 3 3 E) とシス体 (1 2 3 3 Z) とを含む混合物であり、1 2 3 3 Eとシ1 2 3 3 Zとの比率は熱力学的な平衡に支配される。この平衡比は、図1のボルツマン分布の計算例によって示されるように、温度条件に依存するものである。

[0180] シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) からトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 E) への異性化反応は、ラジカルの触媒的作用によって1 2 3 3

E : 1 2 3 3 Z の平衡比を熱力学平衡点に速やかに到達させるものである。

1 2 3 3 Z : 1 2 3 3 E の異性体比 (1 2 3 3 Z / 1 2 3 3 E) が平衡比よりも大きい場合、1 2 3 3 Z の少なくとも一部は 1 2 3 3 E に変換される。尚、1 2 3 3 E / 1 2 3 3 Z の比率は熱力学的な平衡に支配されているため、1 2 3 3 E の含有率が高い原料を用いると、1 2 3 3 Z から 1 2 3 3 E への見かけ上の転化率は小さくなる。よって、1 2 3 3 Z の含有率が高い原料を用いることが望ましい。

[0181] 目的化合物として 1 2 3 3 E を得たい場合、純物質の 1 2 3 3 Z が原料として理想であるが、原料組成物中に 1 2 3 3 E を含有する 1 2 3 3 E Z を使用してもよい。平衡に着目すれば原料組成物中の 1 2 3 3 E の含有比率が少ない程好ましく、原料組成物中に存在する 1 2 3 3 Z の割合は、50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上、より好ましくは 90 重量%以上である。原料における 1 2 3 3 E / 1 2 3 3 Z の質量比は、ゼロに近いほど好ましい。1 2 3 3 E / 1 2 3 3 Z の質量比は、具体的には 0 から 0.2 が好ましく、さらに好ましくは 0 から 0.1 である。なお、1 2 3 3 E を目的化合物とする場合の原料は 1 2 3 3 Z であるので、1 2 3 3 Z がゼロの場合はない。

[0182] 1 2 3 3 E と 1 2 3 3 Z とは、沸点の違いから蒸留で容易に分離できる。そのため、1 2 3 3 E と 1 2 3 3 Z との混合物を原料として用いる場合は、予め 1 2 3 3 E を蒸留で分離してから、1 2 3 3 Z の含有率が高い原料組成物を用いることが推奨される。1 2 3 3 Z と 1 2 3 3 E との混合物を蒸留分離し、1 2 3 3 E は製品として、1 2 3 3 Z を原料として使用することが好ましい。

[0183] また、本発明の異性化により得られた 1 2 3 3 E を含む生成物を捕集し、1 2 3 3 E と 1 2 3 3 Z とを蒸留等によって単離後、未反応の 1 2 3 3 Z を再び原料として使用することは原料を効率的に使用する観点から合理的で好ましい。未反応の 1 2 3 3 Z を原料として再利用することによって、効率的に 1 2 3 3 Z を 1 2 3 3 E に転化することが可能となる。

[0184] 1 2 3 3 Z から 1 2 3 3 E への異性化工程において、所定の温度領域における反応系内にラジカルを発生させることにより、1 2 3 3 Z から 1 2 3 3 E に変換する異性化反応を進行させることができる。系内にラジカルを発生させる方法としては、上述したように、ラジカル発生剤を系内に添加することが好ましい。ラジカル発生剤としては、塩素、臭素等のハロゲンガス、空気、酸素、オゾン、過酸化水素もしくは窒素酸化物等の酸素含有ガス、及びハロゲン化炭素から少なくとも1つ選択されてもよい。ラジカル発生剤としては、空気又は酸素が特に好ましい。ハロゲン化炭素の詳細については、上述しているため、ここでは省略する。尚、ラジカル発生剤となるハロゲン化炭素として、本発明の原料となる1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン(1 2 3 3)は含まれないものとする。

[0185] ラジカルと1 2 3 3 Zを含む原料組成物とを接触させる方法としては、気相反応で行う場合、ラジカル発生剤に光や熱を加えてラジカル発生剤を予め活性化してから反応管に導入してもよく、ラジカル発生剤と1 2 3 3 Zを含む原料組成物との混合物を反応管に導入して、光や熱で活性化させてもよい。ラジカルを効率的に接触させるためには、ラジカル発生剤と1 2 3 3 Zを含む原料組成物との混合物を同時に反応管に供給する方法が好ましい。尚、1 2 3 3 Zを含む原料組成物を供給する際には、過剰に添加して生産性が低下しない範囲で、原料組成物と一緒に窒素等の不活性ガスを同伴させてもよい。工業的には、加熱した反応管にラジカル発生剤と1 2 3 3 Zを含む原料組成物との混合物を供給し、反応管内で該混合物に熱エネルギーを付与し熱ラジカルを発生させる方法が簡便で好ましい。

[0186] 具体的には、目的化合物として1 2 3 3 Eを得たい場合には、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1 2 3 3 Z)と、塩素、酸素、臭素、空気、過酸化水素、オゾン、窒素酸化物、ハロゲン化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種のラジカル発生剤と、を含む混合物を加熱し、ラジカル存在下での異性化反応により、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン(1 2 3 3 Z)をトランス-1-クロロ-3, 3, 3-

ートリフルオロプロペン（１２３３Ｅ）に異性化する方法が好ましい。ラジカル存在下での異性化反応により、シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（１２３３Ｚ）の少なくとも一部をトランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（１２３３Ｅ）に変換し、シス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（１２３３Ｚ）に対するトランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（１２３３Ｅ）の比率を増加させることができる。

[0187] ラジカル発生剤は微量添加することが好ましい。過剰のラジカル発生剤の添加は副資材の無駄となるだけでなく、反応後にラジカル発生剤と１２３３の分離工程に負荷がかかる。比較的、分離が容易な空気の場合でも、空気添加量が多くなると、凝縮工程や蒸留工程の能力が低下する。また、上述したように、ラジカル発生剤として塩素を過剰に添加すると、二重結合に塩素が付加した化合物が副生する。特に、１２３３に塩素が付加した化合物は、地球温暖化、オゾン層破壊物質であるＨＣＦＣであるので、塩素付加体の副生は少ない方が好ましい。

[0188] 本発明者らがラジカル発生剤の添加比を変化させた実験を行った結果、実験に塩素流量計の計量下限まで塩素の添加量を絞っても、実質的に１２３３Ｅから１２３３Ｚへの変換率に影響が認められなかった。そのため、ラジカル発生剤の添加量は極微量でもよいことが判明した（実験結果については、後述する）。但し、上述したように、ラジカル発生剤の最適添加量は、ラジカル発生剤の種類や反応管の構造に依存する。ミキシングに優れた反応管を使用する場合は、微量のラジカル発生剤の添加でも、所望する転化率を達成できるが、そうで無い場合は、ラジカル発生剤の添加量を増やして、ラジカル濃度を上げることによって、転化率を向上させてもよい。

[0189] 具体的に、ラジカル発生剤の添加量は、ラジカル発生剤の種類や反応管の形状に依存するが、原料となる１２３３Ｚに対して通常は０．０００１ｍｏｌ％以上、１０ｍｏｌ％以下が好ましく、０．０００１ｍｏｌ％以上、０．００５ｍｏｌ％以下がさらに好ましい。ラジカルと１２３３Ｚとの接触に優

れた反応管では、1 2 3 3 Zとラジカルとが十分衝突できるので、ラジカル発生剤の添加量は、0.0001 mol%以上、0.005 mol%以下が好ましい。

[0190] ラジカルと1 2 3 3 Zとの接触に優れた反応管としては、反応に不活性なスタティックミキサーやラシヒリング、ポールリング、金網等の充填物を備えたものが例示される。本発明において、反応管に充填物を配置することはもちろん可能である。反応管等の材質については、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン(1 2 3 3 E)のシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン(1 2 3 3 Z)への異性化反応の説明において述べた反応管の材質と同様である。工業的な装置の場合、長さ/内径の比の大きい反応管は、上記のような充填物が無い空塔でも効率的にラジカルと1 2 3 3 Eとの接触が可能であるだけでなく、伝熱にも優れているので特に好ましい。具体的には、反応管の長さ/内径の比が10以上、1000以下、好ましくは20以上、500以下である。長さ/内径の比が10より小さい場合は、ラジカルと1 2 3 3 Zとの接触が十分でないことがあり、長さ/内径の比が、1000よりも大きいと、装置コストが増大したり、操業条件によっては圧力損失が大きくなることがある。通常、反応管の内径は、8 mm~150 mm、長さは、1 mから200 mの範囲であり、内径が10 mm~60 mmで、長さが2 mから50 mの空塔の反応管が特に好ましい。尚、反応管の形状は、特に制限されるものではなく、直管でもコイル状でもよく、継ぎ手等を用いて折り返してもよい。以上、工業的に大量生産する場合に好ましい反応器の形状について記載したが、小スケールで実験室的に製造する場合、任意の反応管が使用可能である。また、所望によりスタティックミキサーを使用してもよく、ラシヒリング、ポールリング等の充填材を反応管に充填してもよい。尚、反応装置を加熱する場合、加熱方法は特に制限されないが、電気ヒーターやバーナーで直接加熱してもよく、溶融塩、砂を用いて間接的に加熱してもよい。

[0191] 上述したように、ラジカルの生成は連鎖的に進行するため、ラジカル発生

剤がラジカルを発生しうる反応温度にすると再結合しても再開裂することによって、ごく僅かな触媒量でも 1 2 3 3 Z の異性化反応が促進される。すなわち、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3) のシス (1 2 3 3 Z) -トランス (1 2 3 3 E) 異性化工程を含む 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンの製造方法において、わずかな触媒の添加で異性化反応は進行する。尚、副資材となる添加剤の量はできるだけ少ないほうが好ましい。

[0192] 本発明のトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 E) の製造方法において、固体触媒は必須ではないが、ラジカル存在下での異性化反応を速やかに進行させるために、固体触媒を使用してもよい。固体触媒としては、以上に述べたシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) の製造方法の説明において例示した固体触媒が好適に用いられる。

[0193] シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) の製造方法と同様に、本発明のトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (1 2 3 3 E) の製造方法においても、ラジカル存在下での異性化反応の効率を低下させないために、触媒や充填物等を使用しない空塔の反応器を用いて異性化反応を行うことが好ましく、気相流通方式の空塔で異性化反応を行うことが特に好ましい（後述の実施例参照）。

[0194] 固体触媒を添加すると、異性化反応ではなく、ラジカル発生剤と 1 2 3 3 Z とが予期せぬ反応を起こし、反応原料の 1 2 3 3 Z が好ましくない副生物に変換されるだけで、ラジカル発生剤が 1 2 3 3 Z との反応に消費されてしまうので、好ましくないことがある。

[0195] ボルツマン分布の計算例（図 1 参照）で示すとおり、目的化合物を 1 2 3 3 E とする場合は、高温側では熱力学的平衡が不利になる。したがって、反応温度は、通常、150℃以上、800℃以下であり、1 2 3 3 E を目的化合物とする場合は、好ましくは、150℃以上、450℃以下、より好ましくは、200℃以上、350℃以下である。150℃よりも反応温度が低い

とラジカルが十分に発生しないので、反応速度が非常に遅くなることがある。一方、800℃よりも高い場合は、原料または生成物が、オイル状の高沸物になったり、コーキングしたりするので好ましくない。

[0196] 反応はバッチ式または流通式を適用することができるが、工業的に生産性の高い気相流通方式が好ましい。反応圧力は特に制限がないが、常圧近傍での操作が容易である。但し、1 MPa以上の加圧反応は高価な耐圧性の装置が必要となるだけでなく、原料または生成物の重合が懸念されるため好ましくない。

[0197] 上述したように、気相流通方式の場合、反応ゾーンの容積を原料供給速度で除した値で、生産性を議論することが多く、反応ゾーンに触媒を充填した場合は、接触時間と呼ばれている。本発明のトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(1233E)の製造においては、固体触媒を用いていないが、便宜上、接触時間と呼ぶ。

[0198] 本発明における接触時間は、十分に異性化が進行すれば特に制限はないが、通常、0.01秒以上、50秒以下であり、好ましくは0.05秒以上、20秒以下である。これらよりも接触時間が短いと熱力学的平衡組成から大きく乖離した転化率しか示さないことがある。逆に、これらよりも大きい場合は、平衡組成に近い転化率を示しても、生産性が悪くなる、または、タール化することがある。

[0199] 異性化で得られた1233EZ混合物は洗浄によって、ラジカル発生剤や酸分を除去し、ゼオライト等で乾燥後、通常の蒸留操作によって、1233Eと1233Zとを単離することができる。また得られた未反応の1233Zは異性化反応の原料として再利用することもできる。

[0200] 本発明のトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(1233E)の製造方法におけるラジカルによる異性化反応は、製品となるトランス体(1233E)製造の工程において、蒸留分離、洗浄、乾燥など種々の処理工程と組み合わせることが可能である。異性化反応と処理工程との組み合わせは、特に限定されるものではないが、通常行われる1233Eの

製造工程の一例を図9に示す。尚、蒸留、洗浄、乾燥処理は通常の化学品製造工程に使用される一般的な方式を使用することができ、特に限定されるものではない。例えば、蒸留操作は連続蒸留方式、バッチ蒸留方式などを適宜使用することができる。乾燥剤も適宜選択される。

[0201] 図9に示すように、トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(1233E)の製造方法は、まず原料となる1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(1233EZ)を蒸留操作によって、トランス体(1233E)とシス体(1233Z)とに分離する工程、次いで、得られたシス体(1233Z)を主成分とする混合物から塩酸等の酸分を除去するために水等によって洗浄する工程、酸分を除去したシス体(1233Z)を主成分とする混合物をゼオライト等の乾燥剤で乾燥する工程、乾燥したシス体(1233Z)を主成分とする混合物をラジカルによって異性化することによってトランス体(1233E)を含む混合物を得る工程、得られたトランス体(1233E)を含む混合物にスクラバー方式の水洗浄を行う工程、得られたトランス体(1233E)を含む混合物をゼオライト等の乾燥剤で乾燥する工程、さらに、乾燥処理した混合物をさらに蒸留操作に付し、製品として使用可能な高純度なトランス体(1233E)を得る工程を含んでもよい。蒸留によって分離された1233Zは回収して再度1233Eの製造原料として使用されてもよい。尚、異性化反応によって得られた1233Eを含む混合物をスクラバー方式の水洗浄を行う工程は、水洗による酸分除去による効果だけでなく、ガスの冷却効果も有しており、別途冷却装置を設ける必要がなくコスト的にも有利である。また、スクラバー方式の水洗浄を行う工程と乾燥工程との間に別途、酸分の除去を行うバッチ方式等の水洗処理を施してもよい。

[0202] [実施例]

以下、本発明のトランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(1233E)の製造について、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。ここで、組成分析値の

「％」は、反応混合物をガスクロマトグラフィー（検出器：FID）によって測定して得られた組成の「GC面積％」を表す。尚、表示桁数以下は四捨五入した。例えば、0.00％は0.005 GC面積％未満であることを示している。

[0203] 図4に示す気相反応装置を用いて、シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（1233Z）の異性化反応（1233Zから1233Eへの異性化反応）を行った。図4に示すように、気相反応装置については、トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン（1233E）の異性化反応の説明において述べているので、ここでは省略する。

[0204] 異性化反応の手順として、窒素をキャリアガス導入口から流通させながら、反応管の上部と下部のシースヒーターを、PID式温度コントローラーを用いて所定温度に制御し、次いで、原料導入口から1233Zを含む原料組成物を所定の供給速度で導入すると同時に窒素の流通を止めた。反応が定常状態を示したときに、生成ガスをガスサンプリング口で採取してガスクロマトグラフで分析した。実施例C-1～C-4及び比較例C-1～C-3の結果を表6～表8に示す。また、各実施例及び各比較例の反応条件なども、表6～表8に示す。

[0205] [実施例C-1]

ラジカル発生剤として、四塩化炭素（CCl₄）を所定量と1233Zとを含む原料組成物の異性化反応を行った。

[0206] [比較例C-1]

比較例として、四塩化炭素（CCl₄）を添加せずに、1233Zを含む原料組成物の異性化反応を行った。四塩化炭素（CCl₄）を添加しないことを除いて、反応条件は実施例C-1と略同じである。

[0207] [表6]

	1233Z供給速度 (g/min)	反応温度(°C)	接触時間(s)	反応生成物組成(面積%)			
				1233E	1233Z	CCl ₄	その他
実施例C-1	原料			0.01	88.63	0.80	10.55
	0.43	356	8.2	71.51	14.05	0.85	13.58
比較例C-1	原料			0.02	87.62	0.80	11.56
	0.43	356	8.2	9.35	78.68	0.80	12.27

[0208] 表6に示すように、異性化反応後の組成物の組成は、1 2 3 3 E / 1 2 3 3 Zの比は、7 1 . 7 5 / 1 4 . 0 5 = 5 . 1 6であり、わずかに0 . 3 0 %の四塩化炭素 (CCl_4) でも異性化反応が進行していることが分かる。一方、比較例C-1の異性化反応後の組成物の組成は、1 2 3 3 E / 1 2 3 3 Z比が9 . 0 5 / 7 8 . 6 8 = 0 . 1 1 5であり、実施例C-1と比較して、1 2 3 3 Zの異性化反応が十分に進行してないことが分かる。

[0209] [実施例C-2]

原料として純度99 . 6 7 %の1 2 3 3 Zを0 . 4 1 g/minの供給速度で、ラジカル発生剤として塩素ガスを2 . 4 ml/minの供給速度で（塩素 / 1 2 3 3 Zのモル比は0 . 0 3 4であり、塩素の添加量は3 . 4 m o l %）、2 0 0 °Cに加熱された反応管（ハステロイC 2 7 6製）に導入する以外、実施例C-1と同じ実験を行った。

[0210] [比較例C-2]

塩素ガスを添加しない以外は、実施例C-2と略同じ条件で実験を行った。

[0211] [表7]

原料	1 2 3 3 Z供給速度 (g/min)	塩素ガス供給速度 (ml/min)	反応温度(°C)	反応時間(s)	原料生成物組成(重量%)		
					1 2 3 3 E	1 2 3 3 Z	その他
実施例C-2	0.41	2.4	200	13.0	79.69	19.70	0.61
比較例C-2	0.40	0.0	200	10.2	1.05	98.60	0.35

[0212] 表7に示すように、実施例C-2では、異性化反応後の組成物において、1 2 3 3 E / 1 2 3 3 Z比は、7 9 . 6 9 / 1 9 . 7 0 = 4 . 0 5であり、ラジカル発生剤を添加すると高い転化率で1 2 3 3 Zを1 2 3 3 Eに変換できるのに対して、比較例C-2のラジカル発生剤が無い系では、1 2 3 3 E / 1 2 3 3 Z比が1 . 0 5 / 9 8 . 6 = 0 . 0 1 1であり、実質的に異性化進行していなかった。

[0213] [実施例C-3、C-4]

塩素ガスの代わりに空気をラジカル発生剤として、1 2 3 3 Zを含む原料組成物の異性化反応を行った。尚、空気中の酸素がラジカル発生剤としての

有効成分であり、空気の組成における酸素成分は、20.9%なので、実施例C-3、実施例C-4における酸素／1233Zのモル比は、実質的にそれぞれ0.028、0.0028である。

[0214] [比較例C-3]

空気を添加しない以外は、実施例C-3、C-4と同じ条件で実験を行った。

[0215] [表8]

原料	1233Z供給速度 (g/min)	空気供給速度 (g/min)	反応温度(°C)	反応時間(h)	異性化生成物割合(重量%)		
					1233E	1233Z	その他
実施例C-3	0.43	11.3	300	8.4	73.29	18.13	13.58
実施例C-4	0.43	1.3	300	8.4	71.12	15.96	13.83
比較例C-3	0.43	0	300	8.4	1.04	88.71	13.28

[0216] 表8に示すように、ラジカル発生剤として空気を添加することによって、高い転化率で1233Zを1233Eに変換できることが分かる。なお、比較例C-3を参照すると、窒素のみをラジカル発生剤としても添加しても十分な異性化反応は進行しなかったため、空気中の酸素がラジカル発生剤としての有効な成分であることが示唆された。

[0217] 以上の実施例C-1～C-4及び比較例C-1～C-3の結果より、ラジカル発生剤（塩素または空気）等の添加により、反応系内にラジカルを存在させることによって、固体触媒を用いなくても1233Zから1233Eへの異性化反応を高い転化率で行うことができることが分かった。

[0218] 実施例C-4によると、空気（ラジカル発生剤）を極微量添加した場合でも、1233Zから1233Eへの異性化反応を高い転化率で行うことができることが分かった。また、比較例C-1～C-3を参照すると、ラジカル発生剤を添加しなくても1233Zから1233Eへの異性化反応は進行するが、転化率が数%であり十分な転化率ではなかった。そのため、反応系にラジカルを存在させることにより、高い転化率で1233Zの異性化反応が進行することが示唆された。また異性化反応により得られた1233Eを含む組成物には、1233Eと分離困難な副生成物は検出されなかった。

[0219] 以上に述べたように、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) からトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 E) への異性化反応において、ラジカル発生剤を添加することにより、固体触媒を使用しなくても、高い転化率でシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンの異性化反応を進行させることが可能となる。

[0220] また、工業的にシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) をトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 E) に異性化する場合、ニッケル等を含む耐蝕性のある合金を主体とする反応管を用いたとしても、600℃以上の高温条件下で反応を行うと、反応管の腐食が進み、肉厚の反応管を用いたとしても毎年交換しなければならず、操業の妨げとなる。しかしながら、本発明のシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) からトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 E) への異性化工程を含むトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンの製造方法によれば、異性化工程におけるラジカルの触媒的な作用によって、反応温度を従来よりも100℃～300℃下げることができるため、反応管の腐食を防止することが可能となる。

[0221] 尚、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) からトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 E) への異性化反応は、ラジカル発生剤を添加することなく、無触媒で高温条件下においても進行させることが可能である。シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) の無触媒、高温条件下での異性化は、使用する原料化合物を除いて、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) の製造方法において説明したトランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンの異性化反応と略同様である。なお、上述したように、1 2 3 3 Zから1 2 3 3 Eへの無触媒条件下での異性化反応は、熱力学的平衡において有利

な反応ではない。このため、上述した実用的な温度領域において、高収率を望むことはできない。したがって、1 2 3 3 Zから1 2 3 3 Eへの無触媒条件下での異性化反応においては、目的化合物である1 2 3 3 Eと未反応の1 2 3 3 Zとに分離し、分離された1 2 3 3 Zを回収して原料化合物として再利用することが好ましい。

[0222] シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の製造方法

シスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の原料となるトランスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) は、任意の方法で製造されたものが使用可能であり特に限定されない。例えば、1 2 3 4 Eは、工業的に入手可能な1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) と水酸化ナトリウム等の塩基との反応によって容易に合成できることが知られている。尚、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (245fa) は、上述の1 2 3 3のフッ素化により得られる。また、1 2 3 4 Eは、上述した1 2 3 3 Eをフッ素化することにより得ることもできる。また、1 2 3 4 E自体もマグネシウム合金製造時に用いる防燃カバーガスとして工業生産されており、入手可能である。

[0223] 尚、本発明のシスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の製造において、使用する原料は、脱酸、乾燥、蒸留等によって、精製された1 2 3 4 Eが原料として好適であるが、未精製の粗体でも使用可能である。1 2 3 4 Eと1 2 3 4 Zとの混合物も使用可能である。

[0224] 通常、公知の製造方法によって得られたトランスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4) は、1 2 3 4 Eと1 2 3 4 Zとの混合物であり、1 2 3 4 Eと1 2 3 4 Zとの比率は熱力学的な平衡に支配される。この平衡比は、図10のボルツマン分布の計算例によって示されるように、温度に依存するものである。また、平衡比は、反応容器の種類や形状、触媒の存在等の反応条件によっても変化する。

[0225] トランスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) からシスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) への異性化

反応は、ラジカルの触媒的な作用によって 1 2 3 4 E : 1 2 3 4 Z の平衡比を熱力学平衡点に到達させるものであり、1 2 3 4 Z : 1 2 3 4 E の異性体比 (1 2 3 4 Z / 1 2 3 4 E) が平衡比よりも小さい場合、1 2 3 4 E の少なくとも一部は 1 2 3 4 Z に変換される。尚、1 2 3 4 Z の含有率が高い原料を用いると、1 2 3 4 E から 1 2 3 4 Z への見かけ上の転化率は小さくなる。

[0226] 目的化合物として 1 2 3 4 Z を得たい場合、純物質の 1 2 3 4 E が原料として理想であるが、原料組成物中に 1 2 3 4 Z を含有する 1 2 3 4 E Z を使用してもよい。平衡に着目すれば原料組成物中の 1 2 3 4 Z の含有比率が少ない程好ましく、原料組成物中に存在する 1 2 3 4 E の割合は、50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上、より好ましくは 90 重量%以上である。原料における 1 2 3 4 Z / 1 2 3 4 E の質量比は、ゼロに近いほど好ましい。1 2 3 4 Z / 1 2 3 4 E の質量比は、具体的には 0 から 0.2 が好ましく、さらに好ましくは 0 から 0.1 である。なお、1 2 3 4 Z を目的化合物とする場合の原料は 1 2 3 4 E であるので、1 2 3 4 E がゼロの場合はない。

[0227] 1 2 3 4 E と 1 2 3 4 Z とは、沸点が異なるため容易に蒸留分離できる。そのため、1 2 3 4 Z と 1 2 3 4 E との混合物を原料として使用する場合、予め蒸留分離を行うことが好ましい。1 2 3 4 Z を目的化合物とする場合、1 2 3 4 Z と 1 2 3 4 E との混合物を蒸留分離し、分離した 1 2 3 4 Z は製品として、分離した 1 2 3 4 E を 1 2 3 4 E から 1 2 3 4 Z への異性化反応の原料として使用することが好ましい。

[0228] また、1 2 3 4 E の異性化により得られた 1 2 3 4 Z を含む生成物を捕集し、1 2 3 4 E と 1 2 3 4 Z とを蒸留等によって単離後、未反応の 1 2 3 4 E を再び原料として使用することは原料を効率的に使用できるため好ましい。

[0229] 1 2 3 4 E から 1 2 3 4 Z への異性化工程において、所定の温度領域における反応系内にラジカルを発生させることにより、1 2 3 4 E から 1 2 3 4

Zに変換する異性化反応を進行させることができる。系内にラジカルを発生させる方法としては、上述したように、ラジカル発生剤を系内に添加することが好ましい。ラジカル発生剤としては、塩素、臭素等のハロゲンガス、空気、酸素、オゾン、過酸化水素もしくは窒素酸化物等の酸素含有ガス、及びハロゲン化炭素から少なくとも1つ選択されてもよい。ラジカル発生剤としては、空気又は酸素が特に好ましい。ハロゲン化炭素の詳細については、上述しているため、ここでは省略する。尚、ラジカル発生剤となるハロゲン化炭素として、本発明の原料となる1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(1234)は含まれないものとする。

[0230] ラジカルと1234Eを含む原料組成物とを接触させる方法としては、気相反応で行う場合、ラジカル発生剤に光や熱を加えてラジカル発生剤を予め活性化してから反応管に導入してもよく、ラジカル発生剤と1234Eを含む原料組成物との混合物を反応管に導入して、光や熱で活性化させてもよい。ラジカルを効率的に接触させるためには、ラジカル発生剤と1234Eを含む原料組成物との混合物を同時に反応管に供給する方法が好ましい。尚、1234Eを含む原料組成物を供給する際には、過剰に添加して生産性が低下しない範囲で、原料組成物と一緒に窒素等の不活性ガスを同伴させてもよい。工業的には、加熱した反応管にラジカル発生剤と1234Eを含む原料組成物との混合物を供給し、反応管内で該混合物に熱エネルギーを付与し熱ラジカルを発生させる方法が簡便で好ましい。

[0231] 具体的には、目的化合物として1234Zを得たい場合には、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(1234E)と、塩素、酸素、臭素、空気、過酸化水素、オゾン、窒素酸化物およびハロゲン化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種のラジカル発生剤と、を含む混合物を加熱し、ラジカル存在下での異性化反応により、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(1234E)の少なくとも一部をシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(1234Z)に異性化することが好ましい。ラジカル存在下での異性化反応により、トランス1, 3, 3, 3-テトラ

フルオロプロペン（１２３４Ｅ）の少なくとも一部をシス１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４Ｚ）に変換し、トランス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４Ｅ）に対するシス－１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４Ｚ）の比率を増加させることができる。

[0232] ラジカルの生成は連鎖するため、ラジカル発生剤は微量添加することが好ましい。上述したように、過剰のラジカル発生剤の添加は副資材の無駄となるだけでなく、反応後にラジカル発生剤と１２３４Ｅとの分離工程に負荷がかかる。比較的、分離が容易な空気の場合でも、空気添加量が多くなると、凝縮工程や蒸留工程の能力が低下する。また、ラジカル発生剤として、塩素を過剰に添加すると、二重結合に塩素が付加した化合物が副生する。特に、１２３４Ｅに塩素が付加した化合物は、地球温暖化、オゾン層破壊物質であるＨＣＦＣであるため、塩素付加体の副生は少ない方が好ましい。

[0233] 本発明者らがラジカル発生剤の添加比を変化させた実験を行った結果、実験に塩素流量計の計量下限まで塩素の添加量を絞っても、１２３４Ｅから１２３４Ｚへの変換率に実質的に影響が認められなかった。そのため、ラジカル発生剤の添加量は極微量でもよいことが判明した（実験結果については、後述する）。但し、ラジカル発生剤の最適添加量は、ラジカル発生剤の種類や反応管の構造に依存する。ミキシングに優れた反応管の場合は、微量のラジカル発生剤の添加でも、所望の転化率を達成できるが、そうでない場合は、ラジカル発生剤の添加量を増やして、ラジカルの濃度を上げることによって、転化率を向上させてもよい。

[0234] 上述したように、ラジカル発生剤の添加量は、ラジカル発生剤の種類や反応管の形状に依存するが、原料となる１２３４Ｅに対して通常は０．０００１ｍｏｌ％以上、１０ｍｏｌ％以下が好ましく、０．０００１ｍｏｌ％以上、０．００５ｍｏｌ％以下がさらに好ましい。ラジカルと１２３４Ｅとの接触に優れた反応管では、１２３４Ｅとラジカルとが十分接触できるため、ラジカル発生剤の添加量は、０．０００１ｍｏｌ％以上、０．００５ｍｏｌ％

以下が好ましい。

[0235] ラジカルと 1 2 3 4 E との接触に優れた反応管の一例として、反応に不活性なスタティックミキサーやラシヒリング、ポールリングまたは金網等の充填物を備えたものが例示される。本発明において、反応管に充填物を配置することはもちろん可能であるが、長さ／内径の比の大きい反応管は、上記のような充填物がない空塔でも効率的にラジカルと 1 2 3 4 E との接触が可能であるだけでなく、伝熱にも優れているので特に好ましい。具体的には、反応管の長さ／内径の比は、10以上、1000以下、好ましくは20以上、500以下である。長さ／内径の比が10より小さい場合は、ラジカルと 1 2 3 4 E との接触が十分でないことがあり、長さ／内径の比が1000よりも大きいと、装置コストが増大したり、操業条件によっては圧力損失が大きくなることがある。通常、反応管の内径は、8 mm以上、150 mm以下、長さは、1 m以上、200 m以下の範囲が好ましく、内径が10 mm以上、60 mm以下で、長さが2 m以上、50 m以下の空塔の反応管が特に好ましい。尚、反応管の形状は、特に制限されるものではなく、直管でもコイル状でもよく、継ぎ手等を用いて折り返してもよい。

[0236] 反応管等の装置の材質は、カーボン、セラミックス、ステンレス、ニッケルまたはニッケル合金（商品名、ハステロイ（TM）、インコネル（TM）、モネル（TM））等が好ましい。通常、鉄を主体とする合金の場合は、鉄含有比率が低く、ニッケルやクロム等の含有比率が高い合金ほど耐蝕性が高いので好ましい。また、小型設備ならば石英管等も使用できる。何も充填されていない反応管を用いてもよいが、所望によりスタティックミキサーを使用してもよい。また、ラシヒリングまたはポールリング等の充填材が充填されていてもよい。これらの材質も上記のような耐蝕材が好ましい。尚、反応装置を加熱する場合、加熱方法は特に制限されないが、電気ヒーターまたはバーナーで直接加熱してもよく、溶融塩または砂を用いて間接的に加熱してもよい。

[0237] 上述のとおり、ラジカルの生成は連鎖的に進行するため、ラジカル発生剤

がラジカルを発生しうる反応温度にすると再結合しても再開裂することによって、ごく僅かな触媒量でも 1 2 3 4 E の異性化反応が促進される。すなわち、本発明の 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4) のトランス (1 2 3 4 E) -シス (1 2 3 4 Z) 異性化工程を含む 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法において、わずかな触媒の添加で異性化反応が進行する。

[0238] 本発明のシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の製造方法において、固体触媒は必須ではないが、ラジカル存在下での異性化反応を速やかに進行させるために、固体触媒を使用してもよい。個体触媒としては、金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物または活性炭等が使用されてもよく、これらの複合物（例、金属担持活性炭）も使用可能である。例えば、350℃以上の反応温度の高い領域にて、固体触媒を用いる場合、1 2 3 4 E が触媒表面上でコーキングを起こしやすく、またはオイルを生成することがあるため、窒素雰囲気下、1300℃以上で焼成して不活性化した固体触媒を用いることが好ましい。

[0239] 本発明のシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の製造方法において、固体触媒を使用してもよいが、ラジカル存在下での異性化反応の効率を低下させないために、触媒や充填物等を使用しない空塔の反応器を用いて異性化反応を行うことが好ましい。尚、空塔とは反応器または反応塔の内部空間に触媒や充填物等の物体が存在しないことを意味する。異性化の反応領域に触媒や充填物等の物体が存在する場合、発生したラジカルが消滅してラジカル連鎖反応が停止してしまい、異性化の効率が低下する場合がある。そのため、本発明のシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の製造方法においては、気相流通方式の空塔で異性化反応を行うことが特に好ましい（後述の実施例参照）。

[0240] 固体触媒を添加すると、異性化反応ではなく、ラジカル発生剤と 1 2 3 4 E とが予期せぬ反応を起こしてしまう場合がある。この場合、反応原料の 1 2 3 4 E が好ましくない副生物に変換されるだけで、ラジカル発生剤が 1 2

3 4 E との反応に消費されてしまうため、好ましくないことがある。

[0241] 1 2 3 4 E / 1 2 3 4 Z 比は、先にボルツマン分布の計算例（図 10 参照）で示したとおり、温度が低い程大きくなる。反応温度は、通常、150℃以上、700℃以下であり、1 2 3 4 Z を目的化合物とする場合は、好ましくは、300℃以上、700℃以下、より好ましくは、350℃以上、650℃以下である。好ましい反応温度は、ラジカル発生剤からラジカルが効率的に発生する温度と言い換えることができる。反応温度が150℃よりも低いとラジカルが十分に発生しないため、反応速度が非常に遅くなることがある。一方、反応温度が700℃よりも高い場合は、原料または生成物が、オイル状の高沸物になったり、コーキングしたりするので好ましくない。

[0242] 反応には、バッチ式または流通式を適用することができるが、工業的に生産性の高い気相流通方式が好ましい。反応圧力は特に制限はないが、常圧近傍での操作が容易である。但し、1 MPa以上の加圧反応は高価な耐圧性の装置が必要となるだけでなく、原料または生成物の重合が懸念されるため好ましくない。

[0243] 通常、気相流通方式の場合、反応ゾーンの容積を原料供給速度で除した値で、生産性を議論することが多い。反応ゾーンに触媒を充填した場合は、接触時間と呼ばれている。後述の本発明のシスー 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（1 2 3 4 Z）の製造においては、固体触媒を用いていないが、便宜上、同様に接触時間と呼ぶ。

[0244] 本発明における接触時間は、十分に異性化が進行すれば特に制限はないが、通常、0.01秒以上、50秒以下であり、好ましくは0.05秒以上、20秒以下である。一般に、これらよりも接触時間が短いと熱力学的平衡組成から大きく乖離した転化率しか示さないことがある。逆に、これらよりも大きい場合は、平衡組成に近い転化率を示しても、生産性が悪くなる、または、タール化することがある。

[0245] 異性化で得られた1 2 3 4 E Z 混合物は洗浄によって、ラジカル発生剤や酸分を除去し、ゼオライト等で乾燥後、通常の蒸留操作によって、1 2 3 4

Eと1234Zとを単離することができる。また、得られた未反応の1234Eは異性化反応の原料として再利用することもできる。

[0246] 尚、ルイス酸等の固体触媒を用いて、1234Eを原料として1234Zを得る異性化反応では、1234にフッ化水素が付加した1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)が副成することが知られている。この際、HFC-245faと1234Zとは沸点が近く、共沸様組成を形成するため、蒸留による分離が非常に困難である。しかしながら、本発明の1234Eを原料として1234Zを得る異性化方法では、HFC-245faを副成することなしに異性化が進行するため(後述の実施例7参照)、容易に高純度の1234Zを得ることができる。

[0247] [実施例]

以下、本発明のシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(1234Z)の製造について、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。ここで、組成分析値の「%」は、反応混合物をガスクロマトグラフィー(検出器:FID)によって測定して得られた組成の「面積%」を表す。尚、表示桁数以下は四捨五入した。例えば、表中の0.00%は0.005面積%未満であることを示している。

[0248] 外部加熱装置を具備する円筒形反応管からなる気相反応装置(SUS316L製、内径6mm・長さ260mm)に約100ml/分の流量で窒素ガスを流しながら反応管の温度を650℃に昇温した。尚、実施例で使用した気相反応装置は、図4に示した気相反応装置と類似の構成を有する装置である。

[0249] 次に、原料として予め気化させたトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(99.94%)を約0.45g/分の速度で反応管への供給を開始した。原料の流量が安定したところで窒素ガスの導入を停止した。

[0250] さらに、反応開始1時間後に、反応の安定を確認し、反応器から流出するガスを水中に吹き込んで酸性ガスを除去した後、生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。結果を表9、表10に示す。尚、すべての実施例および

比較例において、反応管には、触媒等の充填物は使用せずに、空塔（空の状態）で異性化反応を行った。

[0251] [実施例D-1～D-3]

実施例D-1～D-3においては、ラジカル発生剤として塩素ガスを使用し、塩素ガスの供給量をそれぞれ変化させて、塩素ガスを反応管に導入して1234Eの異性化反応を行った。結果を表9に示す。尚、実施例D-1～D-3において、塩素ガスの割合は、それぞれ1.8mol%、0.6mol%、0.1mol%であり、塩素／1234Eのモル比は、それぞれ0.018、0.0056、0.0011である。

[0252] [実施例D-4～D-6]

実施例D-4～D-6においては、ラジカル発生剤として空気を使用し、空気の供給量をそれぞれ変化させて、空気を反応管に導入して1234Eの異性化反応を行った。結果を表9に示す。尚、実施例D-4～D-6において、空気の割合は、それぞれ3.4mol%、2.3mol%、1.1mol%であり、空気／1234Eのモル比は、それぞれ0.034、0.022、0.011である。

[0253] [比較例D-1]

ラジカル発生剤を添加しない以外は、実施例D-1と同様の条件で反応を実施したものを比較例1とした。

[0254] [実施例D-7]

原料として高純度のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（99.99%以上）、ラジカル発生剤として空気2.3mol%を反応管に導入して、異性化反応を実施した。結果を表10に示す。

[0255] [表9]

原料	1234E導入速度 (gk/min)	塩素導入速度 (gk/min)	空気導入速度 (gk/min)	接触時間(s)	反応生成物組成(重量%)		
					1234E	1234E	その他
比較例D-1	88.0	0.0	0.0	5.1	89.8	0.0	0.0
実施例D-1	87.5	1.5	0.0	4.8	62.5	24.8	12.37
実施例D-2	88.8	0.5	0.0	4.8	71.8	25.8	2.18
実施例D-3	87.5	0.1	0.0	5.0	74.2	24.2	1.55
実施例D-4	85.1	0.0	3.0	5.0	80.8	18.2	1.15
実施例D-5	86.1	0.0	2.0	5.0	83.1	15.8	1.14
実施例D-6	88.7	0.0	1.0	5.0	80.4	8.4	1.17

[表10]

	1,2,3,4-ジフルオロエタン (g/g, 100%)	塩素導入量 (g/g, 100%)	空気導入量 (g/g, 100%)	反応時間 (h)	生成物の組成 (重量%)			
					1,2,3,4-ジフルオロエタン	1,2,3,4-ジフルオロエタン	1,2,3,4-ジフルオロエタン	その他
実施例 D-7	95.1	0.0	5.0	5.2	95.69	0.01	0.00	0.30
比較例 D-1	95.1	0.0	5.0	5.2	78.18	0.00	20.00	1.82

[0256] 以上の実施例 D-1 ~ D-7 及び比較例 D-1 の結果より、固体触媒を用いなくても、ラジカル発生剤として塩素または空気を添加することによって、高い転化率で 1,2,3,4-E から 1,2,3,4-Z への異性化反応を行うことができることが分かった。また、実施例 D-7 によると、本発明の異性化反応を行うと、反応生成物中に副生成物として 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (2,4,5-f a) は検出されなかった。そのため、異性化反応において 1,2,3,4-Z との分離が困難な 2,4,5-f a の副生成が生じていないことが分かった。

[0257] 実施例 D-3 によると、ラジカル発生剤として塩素ガスを極微量添加した場合でも、1,2,3,4-E から 1,2,3,4-Z への異性化反応を高い転化率で行うことができることが分かった。また、比較例 D-1 を参照すると、ラジカル発生剤を添加しなくても 1,2,3,4-E から 1,2,3,4-Z への異性化反応は進行するが、1,2,3,4-E の転嫁率は数%であり、十分な転化率ではなかった。

[0258] 以上に述べたように、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1,2,3,4-E) からシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1,2,3,4-Z) への異性化反応において、ラジカル発生剤を添加することにより、固体触媒を使用することなく、高い転化率でトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの異性化反応を進行させることが可能となる。

[0259] また、工業的にトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1,2,3,4-E) をシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1,2,3,4-Z) に異性化する場合、ニッケル等を含む耐蝕性のある合金を主体とする反応管を用いたとしても、600℃以上の高温条件で反応を行うと、反応管の腐食が進み、肉厚の反応管を用いたとしても毎年交換しなければならず、操業の妨げとなる。しかしながら、本発明のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1,2,3,4-E) からシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオ

ロプロペン（１２３４Ｚ）への異性化工程を含むシスー１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４Ｚ）の製造方法によれば、異性化工程におけるラジカルの触媒的な作用によって、反応温度を従来よりも１００℃～３００℃下げることができるため、反応管の腐食を防止することが可能となる。

[0260] 尚、トランスー１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４Ｅ）からシスー１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４Ｚ）への異性化反応は、ラジカル発生剤を添加することなく、無触媒で高温条件下においても進行させることが可能である。トランスー１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４Ｅ）の無触媒、高温条件下での異性化は、使用する原料化合物及び反応温度を除いて、シスー１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペン（１２３３Ｚ）の製造方法において説明したトランスー１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペンの異性化反応と略同様である。無触媒でトランスー１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４Ｅ）の異性化を行う場合、反応温度は、５００℃以上、９００℃以下、好ましくは６００℃以上、８００℃以下である。１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４ＥＺ）は、１－クロロ－３，３，３－トリフルオロ－１－プロペン（１２３３ＥＺ）よりも安定な化合物であり、６００℃以上、８００℃以下においてもタールやオイルになりにくいいため、６００℃以上、８００℃以下の領域において、効率的に異性化が可能である。

[0261] トランスー１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４Ｅ）の製造方法

トランスー１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４Ｅ）の原料となるシスー１，３，３，３－テトラフルオロプロペン（１２３４Ｚ）は、任意の方法で製造されたものが使用可能であり特に限定されない。例えば、１２３４Ｚは、工業的に入手可能な１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（ＨＦＣ－２４５ｆａ）と水酸化ナトリウム等の塩基との反応によって容易に合成できることが知られている。尚、上述したように、１，１，１

、 3, 3-ペンタフルオロプロパン (2 4 5 f a) は、上述の 1 2 3 3 のフッ素化により得られる。また、1 2 3 4 Z は、上述した 1 2 3 3 Z をフッ素化することにより得ることもできる。

[0262] 尚、本発明のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) の製造において、使用する原料は、脱酸、乾燥、蒸留等によって、精製された 1 2 3 4 Z が原料として好適であるが、未精製の粗体でも使用可能である。1 2 3 4 E と 1 2 3 4 Z の混合物も使用可能である。

[0263] 上述したように、通常、公知の製造方法によって得られた 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4) は、1 2 3 4 E と 1 2 3 4 Z との混合物であり、1 2 3 4 E と 1 2 3 4 Z との比率は熱力学的な平衡に支配される。この平衡比は、図 10 のボルツマン分布の計算例によって示されるように、温度に依存するものである。また、平衡比は、反応容器の種類や形状、触媒の存在等の反応条件によっても変化する。

[0264] シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) からトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) への異性化反応は、ラジカルの触媒的な作用によって 1 2 3 4 E 対 1 2 3 4 Z の平衡比を熱力学平衡点に到達させるものであり、1 2 3 4 Z : 1 2 3 4 E の異性体比 (1 2 3 4 Z / 1 2 3 4 E) が平衡比よりも大きい場合、1 2 3 4 Z の少なくとも一部は 1 2 3 4 E に変換される。尚、1 2 3 4 E の含有率が高い原料を用いると、1 2 3 4 Z から 1 2 3 4 E への見かけ上の転化率は小さくなる。

[0265] 目的化合物として 1 2 3 4 E を得たい場合、純物質の 1 2 3 4 Z が原料として理想であるが、原料組成物中に 1 2 3 4 E を含有する 1 2 3 4 E Z を使用してもよい。平衡に着目すれば原料組成物中の 1 2 3 4 E の含有比率が少ない程好ましく、原料組成物中に存在する 1 2 3 4 Z の割合は、50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上、より好ましくは 90 重量%以上であることが好ましい。原料における 1 2 3 4 E / 1 2 3 4 Z の質量比は、ゼロに近いほど好ましい。1 2 3 4 E / 1 2 3 4 Z の質量比は、具体的には 0 から 0

、2が好ましく、さらに好ましくは0から0.1である。なお、1234Eを目的化合物とする場合の原料は1234Zであるので、1234Zがゼロの場合はない。

[0266] 1234Eと1234Zとは、沸点の違いから容易に蒸留分離できるので、1234Zと1234Eとの混合物を原料として使用する場合、予め蒸留分離を行うことが好ましい。1234Eを目的化合物とする場合、1234Zと1234Eとの混合物を蒸留分離し、分離した1234Eは製品として、分離した1234Zを1234Zから1234Eへの異性化反応の原料として使用することが好ましい。

[0267] また、1234Zの異性化により得られた1234Eを含む生成物を捕集し、1234Eと1234Zとを蒸留等によって単離後、未反応の1234Zを再び原料として使用することは原料を効率的に使用する観点から合理的で好ましい。

[0268] 1234Zから1234Eへの異性化工程において、所定の温度領域における反応系内にラジカルを発生させることにより、1234Zから1234Eに変換する異性化反応を進行させることができる。系内にラジカルを発生させる方法としては、上述したように、ラジカル発生剤を系内に添加することが好ましい。ラジカル発生剤としては、塩素、臭素等のハロゲンガス、空気、酸素、オゾン、過酸化水素もしくは窒素酸化物等の酸素含有ガス、及びハロゲン化炭素から少なくとも1つ選択されてもよい。ラジカル発生剤としては、空気又は酸素が特に好ましい。ハロゲン化炭素の詳細については、上述しているため、ここでは省略する。尚、ラジカル発生剤となるハロゲン化炭素として、本発明の原料となる1,3,3,3-テトラフルオロプロペン(1234)は含まれないものとする。

[0269] ラジカルと1234Zを含む原料組成物とを接触させる方法としては、気相反応で行う場合、ラジカル発生剤に光や熱を加えてラジカル発生剤を予め活性化してから反応管に導入してもよく、ラジカル発生剤と1234Zを含む原料組成物との混合物を反応管に導入して、光や熱で活性化させてもよい。

。ラジカルを効率的に接触させるためには、ラジカル発生剤と 1 2 3 4 Z を含む原料組成物との混合物を同時に反応管に供給する方法が好ましい。尚、1 2 3 4 Z を含む原料組成物を供給する際には、過剰に添加して生産性が低下しない範囲で、原料と一緒に窒素等の不活性ガスを同伴させてもよい。工業的には、加熱した反応管にラジカル発生剤と 1 2 3 4 Z を含む原料組成物との混合物を供給し、反応管内で該混合物に熱エネルギーを付与し熱ラジカルを発生させる方法が簡便で好ましい。

[0270] 具体的には、目的化合物として 1 2 3 4 E を得たい場合には、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) と、塩素、酸素、臭素、空気、過酸化水素、オゾン、窒素酸化物およびハロゲン化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一種のラジカル発生剤と、を含む混合物を加熱し、ラジカル存在下での異性化反応により、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の少なくとも一部をトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) に異性化することが好ましい。ラジカル存在下での異性化反応により、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の少なくとも一部をトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) に変換し、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) に対するトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) の比率を増加させることができる。

[0271] ラジカル発生剤は微量添加することが好ましい。過剰のラジカル発生剤の添加は副資材の無駄となるだけでなく、反応後にラジカル発生剤と 1 2 3 4 E の分離工程に負荷がかかる。比較的、分離が容易な空気の場合でも、空気添加量が多くなると、凝縮工程や蒸留工程の能力が低下する。また、上述したように、ラジカル発生剤として塩素を過剰に添加すると、二重結合に塩素が付加した化合物が副生する。特に、1 2 3 4 E に塩素が付加した化合物は、地球温暖化、オゾン層破壊物質である H C F C であるので、塩素付加体の副生は少ない方が好ましい。

[0272] 本発明者らがラジカル発生剤の添加比を変化させた実験を行った結果、実験に塩素流量計の計量下限まで塩素の添加量を絞っても、1 2 3 4 Eから1 2 3 4 Zへの変換率に実質的に影響が認められなかった。そのため、ラジカル発生剤の添加量は極微量でもよいことが判明した（実験結果については、後述する）。但し、上述したように、ラジカル発生剤の最適添加量は、ラジカル発生剤の種類や反応管の構造に依存する。ミキシングに優れた反応管を使用する場合は、微量のラジカル発生剤の添加でも、所望する転化率を達成できるが、そうでない場合は、ラジカル発生剤の添加量を増やして、ラジカル濃度を上げることによって、転化率を向上させてもよい。

[0273] 上述したように、ラジカル発生剤の添加量は、ラジカル発生剤の種類や反応管の形状に依存するが、原料となる1 2 3 4 Zに対して通常は0.0001 mol %以上、10 mol %以下が好ましく、0.0001 mol %以上、0.005 mol %以下がさらに好ましい。ラジカルと1 2 3 4 Zの接触に優れた反応管では、1 2 3 4 Zとラジカルとが十分衝突できるので、ラジカル発生剤の添加量は、0.0001 mol %以上、0.005 mol %以下が好ましい。

[0274] ラジカルと1 2 3 4 Zとの接触に優れた反応管としては、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（1 2 3 4 E）のシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（1 2 3 4 Z）への異性化反応の説明において述べた反応管を好適に用いることができる。また、所望によりスタティックミキサーを使用してもよく、ラシヒリング、ポールリング等の充填材を反応管に充填してもよい。尚、反応装置を加熱する場合、加熱方法は特に制限されないが、電気ヒーターやバーナーで直接加熱してもよく、溶融塩、砂を用いて間接的に加熱してもよい。

[0275] 上述したように、ラジカルの生成は連鎖的に進行するため、ラジカル発生剤がラジカルを発生しうる反応温度にすると再結合しても再開裂することによって、ごく僅かな触媒量でも1 2 3 4 Zの異性化反応が促進される。すなわち、1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（1 2 3 4）のシス（1 2

3 4 Z) ートランス (1 2 3 4 E) 異性化工程を含む 1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの製造方法において、わずかな触媒の添加で異性化反応は進行する。

[0276] 本発明のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) の製造方法において、固体触媒は必須ではないが、ラジカル存在下での異性化反応を速やかに進行させるために、固体触媒を使用してもよい。固体触媒としては、以上のシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の製造方法の説明において例示した固体触媒が好適に用いられる。

[0277] シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の製造方法と同様に、本発明のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) の製造方法においても、ラジカル存在下での異性化反応の効率を低下させないために、触媒や充填物等を使用しない空塔の反応器を用いて異性化反応を行うことが好ましく、気相流通方式の空塔で異性化反応を行うことが特に好ましい（後述の実施例参照）。

[0278] 固体触媒を添加すると、異性化反応ではなく、ラジカル発生剤と 1 2 3 4 Z とが予期せぬ反応を起こし、反応原料の 1 2 3 4 Z が好ましくない副生物に変換されるだけで、ラジカル発生剤が 1 2 3 4 Z との反応に消費されてしまうので、好ましくないことがある。

[0279] 1 2 3 4 E / 1 2 3 4 Z 比は、先にボルツマン分布の計算例（図 10 参照）で示したとおり、温度が低い程大きくなる。反応温度は、通常、150℃以上、700℃以下であり、1 2 3 4 E を目的化合物とする場合は、好ましくは、300℃以上、700℃以下、より好ましくは、350℃以上、650℃以下である。150℃よりも反応温度が低いとラジカルが十分に発生しないので、反応速度が非常に遅くなることがある。一方、700℃よりも高い場合は、原料または生成物が、オイル状の高沸物になったり、コーキングしたりするので好ましくない。

[0280] 反応はバッチ式または流通式を適用することができるが、工業的に生産性

の高い気相流通方式が好ましい。反応圧力は特に制限がないが、常圧近傍での操作が容易である。但し、1 MPa以上の加圧反応は高価な耐圧性の装置が必要となるだけでなく、原料または生成物の重合が懸念されるため好ましくない。

[0281] 上述したように、気相流通方式の場合、反応ゾーンの容積を原料供給速度で除した値で、生産性を議論することが多く、反応ゾーンに触媒を充填した場合は、接触時間と呼ばれている。本発明のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(1234E)の製造においては、固体触媒を用いていないが、便宜上、接触時間と呼ぶ。

[0282] 本発明における接触時間は、十分に異性化が進行すれば特に制限はないが、通常、0.01秒以上、50秒以下であり、好ましくは0.05秒以上、20秒以下である。これらよりも接触時間が短いと熱力学的平衡組成から大きく乖離した転化率しか示さないことがある。逆に、これらよりも大きい場合は、平衡組成に近い転化率を示しても、生産性が悪くなる、または、タール化することがある。

[0283] 異性化で得られた1234EZ混合物は洗浄によって、ラジカル発生剤や酸分を除去し、ゼオライト等で乾燥後、通常の蒸留操作によって、1234Eと1234Zとを単離することができる。また得られた1234Zは反応の原料として再利用することもできる。

[0284] [実施例]

以下、本発明のトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン(1234E)の製造について、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。ここで、組成分析値の「%」は、反応混合物をガスクロマトグラフィー(検出器:FID)によって測定して得られた組成の「面積%」を表す。尚、表示桁数以下は四捨五入した。例えば、表中の0.00%は0.005面積%未満であることを示している。

[0285] 外部加熱装置を具備する円筒形反応管からなる気相反応装置(SUS316L製、内径6mm、長さ260mm)に約100ml/分の流量で窒素ガ

スを流しながら反応管の温度を表 1 1、1 2 に記載の温度に加熱した。尚、実施例で使用した気相反応装置は、図 4 に示した気相反応装置と類似の構成を有する装置である。

[0286] 次に、予め気化したシスー1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（99.94%）及びラジカル発生剤（塩素あるいは空気）を表 1 1、1 2 に記載の流量で反応管へ供給し、原料の流量が安定したところで窒素ガスの導入を停止した。

[0287] さらに、反応開始 1 時間後に、反応の安定を確認し、反応器から流出するガスを水中に吹き込んで酸性ガスを除去した後、生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。結果を表 1 1、表 1 2 に示す。尚、すべての実施例および比較例において、反応管には、触媒等の充填物は使用せずに、空塔（空の状態）で異性化反応を行った。また、ラジカル発生剤を添加したものを実施例 E-1～E-6、ラジカル発生剤を添加しないものを比較例 E-1～E-3 とした。

[0288] [表11]

原料	反応温度(°C)	1234Z導入速度 (ml/min)	窒素導入速度 (ml/min)	接触時間(s)	反応生成物組成(重量%)		
					1234E	1234Z	未反応
比較例E-1	390	88.4	0.0	4.8	0.64	98.15	0.10
比較例E-2	490	88.3	0.0	6.0	1.43	98.19	0.32
実施例E-1	390	88.4	1.0	5.0	23.10	76.32	0.02
実施例E-2	490	88.8	1.0	5.0	34.56	59.35	0.19
実施例E-3	590	88.7	1.0	5.0	72.48	23.81	3.71
実施例E-4	690	88.5	0.1	5.0	73.34	22.81	3.85

[表12]

原料	反応温度(°C)	1234Z導入速度 (ml/min)	窒素導入速度 (ml/min)	接触時間(s)	反応生成物組成(重量%)		
					1234E	1234Z	未反応
比較例E-3	690	82.5	0.0	4.8	11.45	87.23	1.33
実施例E-5	690	85.5	2.0	5.0	31.60	66.96	1.34
実施例E-6	890	77.0	4.0	5.4	62.50	35.83	1.58

[0289] 実施例 E-1～E-6 及び比較例 E-1～E-3 の結果より、ラジカル発生剤として塩素または空気を添加することによって、固体触媒を用いなくても 1234Z から 1234E への異性化反応を高い転化率で行うことができることが分かった。

[0290] 実施例 E-4 によると、ラジカル発生剤として塩素ガスを極微量添加した

場合でも、1 2 3 4 Zから1 2 3 4 Eへの異性化反応を高い転化率で行うことができることが分かった。また、比較例E-1～E-3より、ラジカル発生剤を添加しなくても1 2 3 4 Zから1 2 3 4 Eへの異性化反応は進行するが、十分な転化率ではなかった。

[0291] 以上に述べたように、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) からトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) への異性化反応において、ラジカル発生剤を添加することにより、固体触媒を使用しなくても、高い転化率でシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの異性化反応を進行させることが可能となる。

[0292] また、工業的にシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) をトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) に異性化する場合、ニッケル等を含む耐蝕性のある合金を主体とする反応管を用いたとしても、600℃以上の高温条件で反応を行うと、反応管の腐食が進み、肉厚の反応管を用いたとしても毎年交換しなければならず、操業の妨げとなる。しかしながら、本発明のシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) からトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) への異性化工程を含むトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) の製造方法によれば、異性化工程におけるラジカルの触媒的な作用によって、反応温度を従来よりも100℃～300℃下げることができるため、反応管の腐食を防止することが可能となる。

[0293] 尚、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) からトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) への異性化反応は、ラジカル発生剤を添加することなく、無触媒で高温条件下においても進行させることが可能である。シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の無触媒、高温条件下での異性化は、使用する原料化合物及び反応温度を除いて、シス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) の製造方法において説明したトランス-1

ークロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペンの異性化反応と略同様である。無触媒でシス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の異性化を行う場合、反応温度は、500℃以上、900℃以下、好ましくは600℃以上、800℃以下である。1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E Z) は、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 E Z) よりも安定な化合物であり、600℃以上、800℃以下においてもタールやオイルになりにくいいため、600℃以上、800℃以下の領域において、効率的に異性化が可能である。なお、1 2 3 4 Z から 1 2 3 4 E への無触媒条件下での異性化反応は、熱力学的平衡において有利な反応ではない。このため、上述した実用的な温度領域において、高収率を望むことはできない。したがって、1 2 3 4 Z から 1 2 3 4 E への無触媒条件下での異性化反応においては、目的化合物である 1 2 3 4 E と未反応の 1 2 3 4 Z とに分離し、分離された 1 2 3 4 Z を回収して原料化合物として再利用することが好ましい。

[0294] 以上のシス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 Z) の製造方法、トランス-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3 E) の製造方法、シス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 Z) の製造方法及びトランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4 E) の製造方法の説明において述べたように、本発明によれば、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン (1 2 3 3) 及び1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン (1 2 3 4) それぞれの異性化工程においてラジカル発生剤を添加すると、ラジカルが触媒的に作用するため、固体触媒を用いなくても、高い転化率で1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン及び1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの所望の異性化反応を行うことができる。したがって、固体触媒の経時使用によるコーキング等の固体触媒の劣化を懸念することなく、安定的に1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン及び1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの所望の異性体を得ることができる。

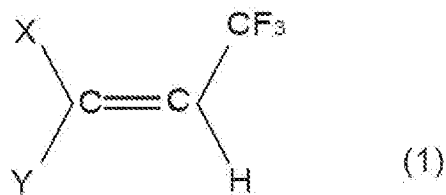
産業上の利用可能性

[0295] 本発明の1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの製造方法及び1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法は、1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造方法及び1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンの所望の異性体を高純度で且つ効率的に製造できるため、硬質ポリウレタンフォームの発泡剤、溶剤、洗浄剤、冷媒、作動流体、噴射剤、医農薬中間体、フッ素樹脂の原料等の工業的生産に利用できる。

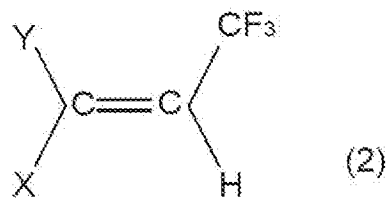
請求の範囲

[請求項1] 少なくとも一般式（１）で表される化合物を含む原料組成物を、ラジカル発生剤の存在下で加熱し、前記原料組成物中の前記一般式（１）で表される化合物の少なくとも一部を一般式（２）で表される化合物に変換する異性化工程を含む、一般式（２）で表される化合物の製造方法。

[化1]



[化2]



〔前記一般式（１）及び（２）において、XとYとはフッ素原子（F）又は水素原子（H）であり且つ前記XとYとは同一ではなく、或いは、前記Xと前記Yとは塩素原子（Cl）又は水素原子（H）であり且つ前記XとYとは同一ではない。〕

[請求項2] 前記一般式（１）及び（２）において、前記Xが水素原子（H）であり、前記Yが塩素原子（Cl）であるとき、

１，１，１，３，３－ペンタクロロプロパンをフッ化水素と反応させて、前記式（１）及び前記式（２）で表される化合物と３－クロロ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパン（２４４ｆａ）、２－クロロ－１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン（２３５ｄａ）

、及び、１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロ－２－ブテン（１３３５）から選ばれる少なくとも１種からなる化合物と、を含む第１組成物を生成する工程と、

前記第１組成物から前記一般式（２）で表される化合物を蒸留により除去する工程と、

前記式一般（２）を除去した前記第１組成物から、３－クロロ－１，１，１，３－テトラフルオロプロパン、２－クロロ－１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロパン、及び、１－クロロ－１，１，４，４，４－ペンタフルオロ－２－ブテンから選ばれる少なくとも１種からなる化合物を蒸留により除去して、前記一般式（１）で表される化合物を得る工程と、

を前記異性化工程の前に含むことを特徴とする請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] ラジカル発生剤が、塩素、酸素、臭素、空気、過酸化水素、オゾン、窒素酸化物およびハロゲン化炭素からなる群より選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項１に記載の製造方法。

[請求項4] 前記異性化工程が気相中で実施されることを特徴とする請求項１に記載の製造方法。

[請求項5] 前記異性化工程が固体触媒の非存在下で実施されることを特徴とする請求項１に記載の製造方法。

[請求項6] 前記異性化工程が気相流通方式の空塔で行われることを特徴とする請求項１に記載の製造方法。

[請求項7] 前記ラジカル発生剤の添加量は、前記一般式（１）で表される化合物に対して、０．０００１ｍｏｌ％以上、１０ｍｏｌ％以下であることを特徴とする請求項１に記載の製造方法。

[請求項8] 前記一般式（１）及び（２）において、前記Ｘが水素原子（Ｈ）であり、前記Ｙがフッ素原子（Ｆ）であるとき、前記異性化工程における加熱温度が１５０℃以上７００℃以下であることを特徴とする請求

項 1 に記載の製造方法。

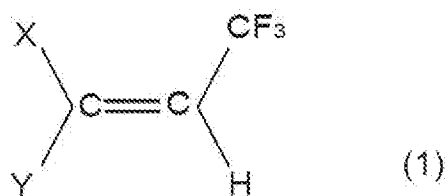
[請求項9] 前記一般式 (1) 及び (2) において、前記 X がフッ素原子 (F) であり、前記 Y が水素原子 (H) であるとき、前記異性化工程における加熱温度が 150℃以上700℃以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

[請求項10] 前記一般式 (1) 及び (2) において、前記 X が水素原子 (H) であり、前記 Y が塩素原子 (Cl) であるとき、前記異性化工程における加熱温度が 150℃以上800℃以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

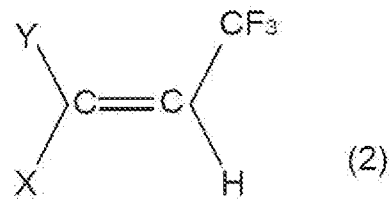
[請求項11] 前記一般式 (1) 及び (2) において、前記 X が塩素原子 (Cl) であり、前記 Y が水素原子 (H) であるとき、前記異性化工程における加熱温度が 150℃以上800℃以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

[請求項12] 少なくとも一般式 (1) で表される化合物を含む原料組成物を、無触媒下で 450℃以上700℃以下に加熱し、滞留時間を 0.01 秒以上50 秒以下に設定して、前記原料組成物中の前記一般式 (1) で表される化合物の少なくとも一部を一般式 (2) で表される化合物に変換する異性化工程を含む、一般式 (2) で表される化合物の製造方法。

[化3]



[化4]

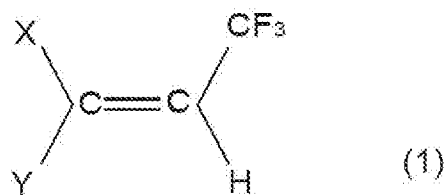


[前記一般式 (1) 及び (2) において、XとYとは塩素原子 (Cl) 又は水素原子 (H) であり且つ前記XとYとは同一ではない。]

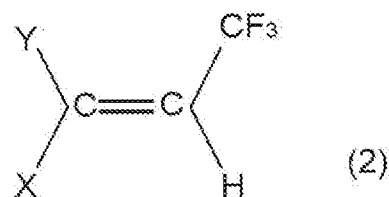
[請求項13] 前記滞留時間は、0.1秒以上、10秒以下であることを特徴とする請求項12に記載の製造方法。

[請求項14] 少なくとも一般式 (1) で表される化合物を含む原料組成物を、無触媒下で500℃以上900℃以下に加熱し、滞留時間を0.01秒以上50秒以下に設定して、前記原料組成物中の前記一般式 (1) で表される化合物の少なくとも一部を一般式 (2) で表される化合物に変換する異性化工程を含む、一般式 (2) で表される化合物の製造方法。

[化5]



[化6]

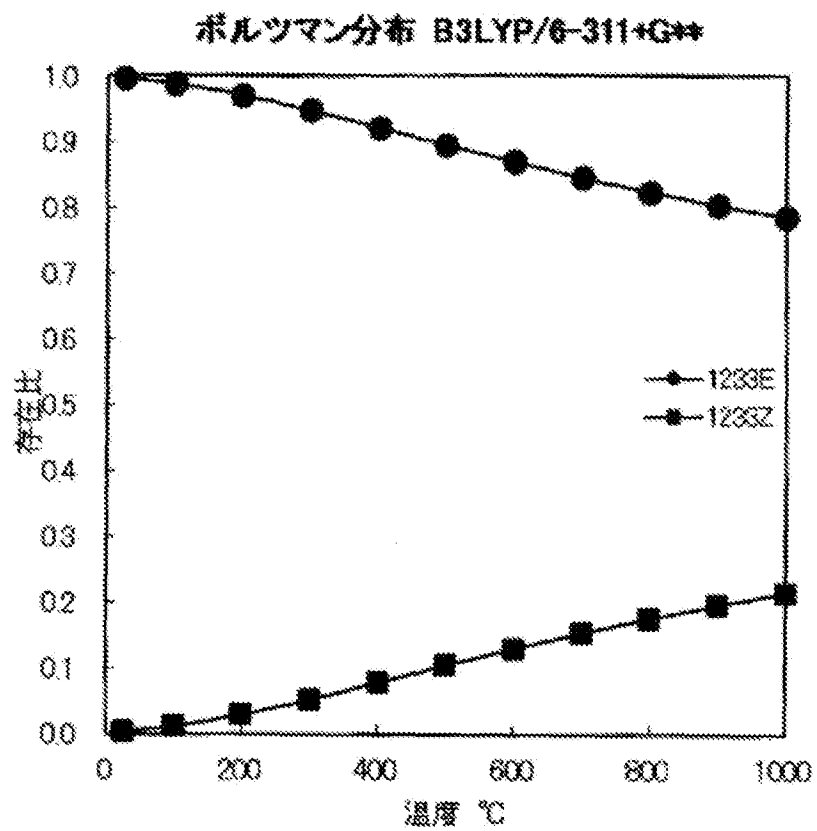


[前記一般式 (1) 及び (2) において、XとYとはフッ素原子 (F

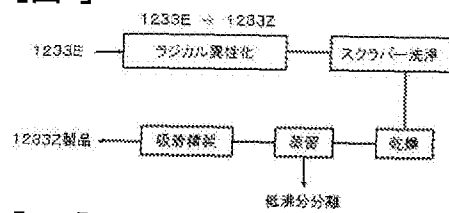
）又は水素原子（H）であり且つ前記XとYとは同一ではない。]

[請求項15] 前記滞留時間は、0.1秒以上、10秒以下であることを特徴とする請求項14に記載の製造方法。

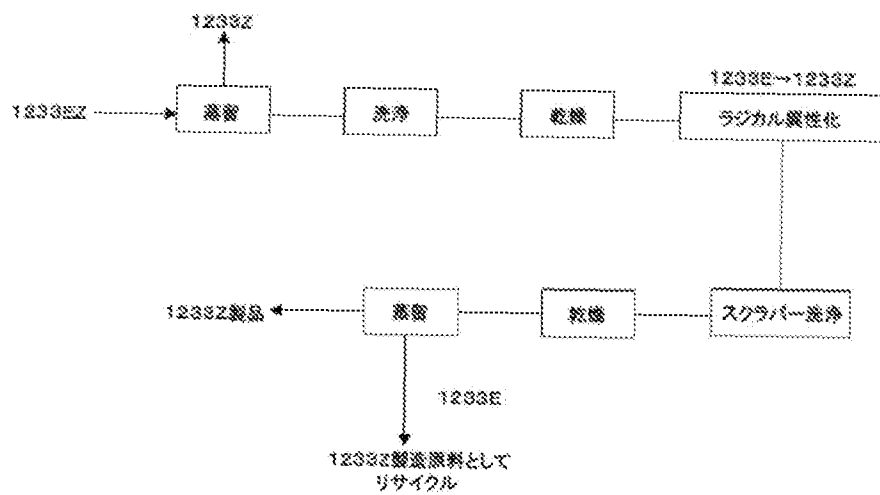
[図1]



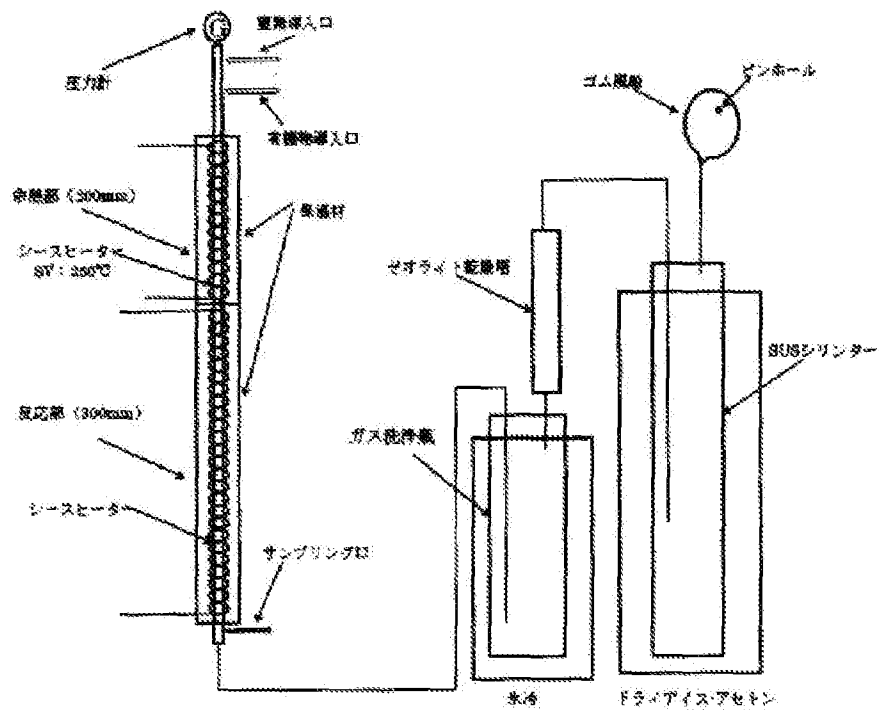
[図2]



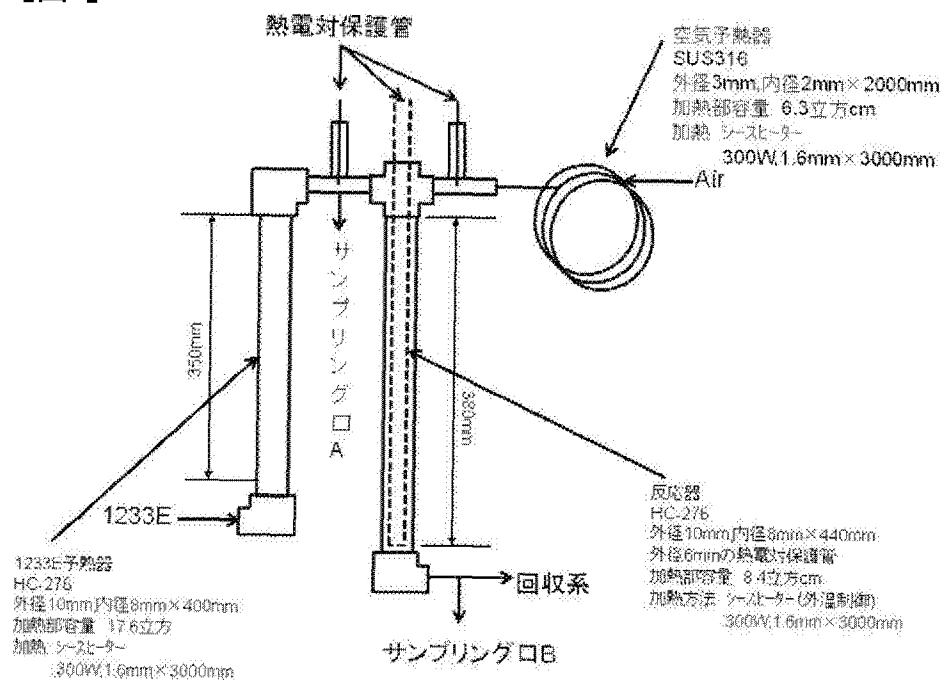
[図3]



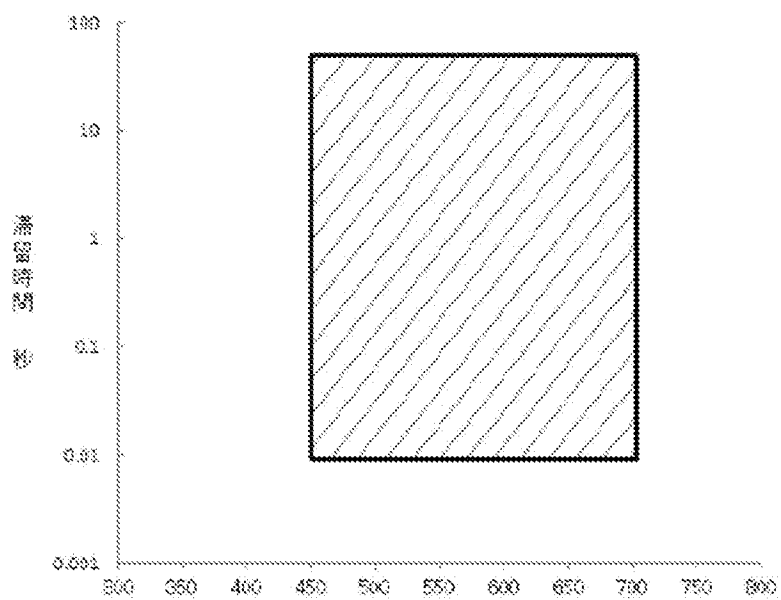
[図4]



[図5]



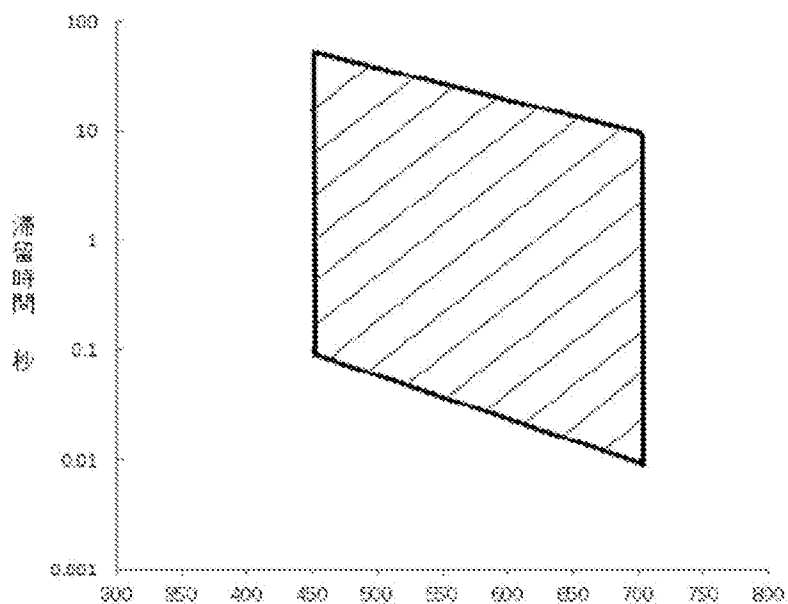
[図6]



反応温度 °C

温度	450	450	700	700
滞留時間	0.01	50	50	0.01

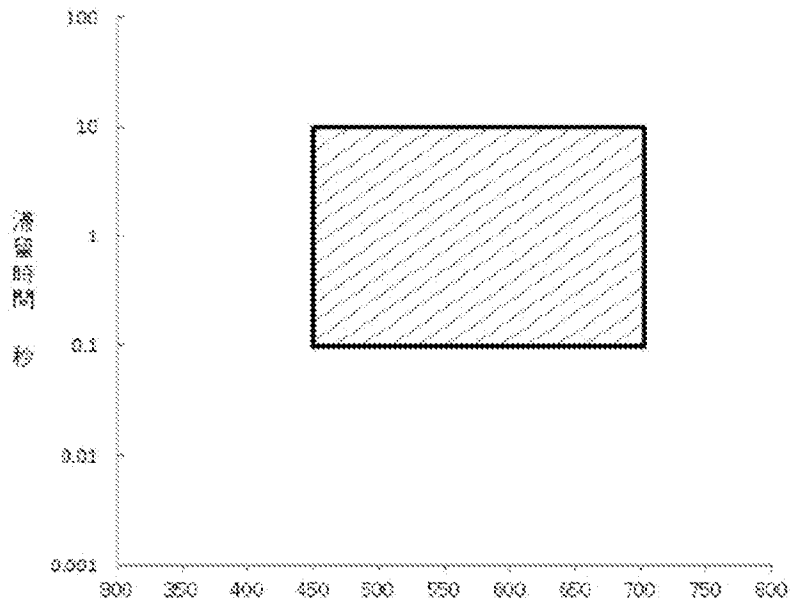
[図7]



反応温度 °C

温度	450	450	700	700
滞留時間	0.1	50	10	0.01

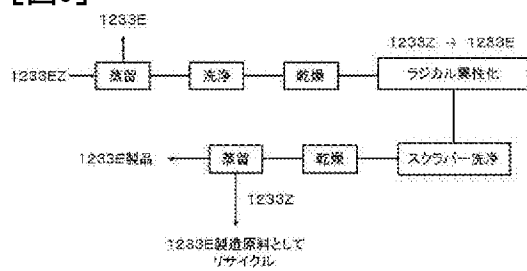
[図8]



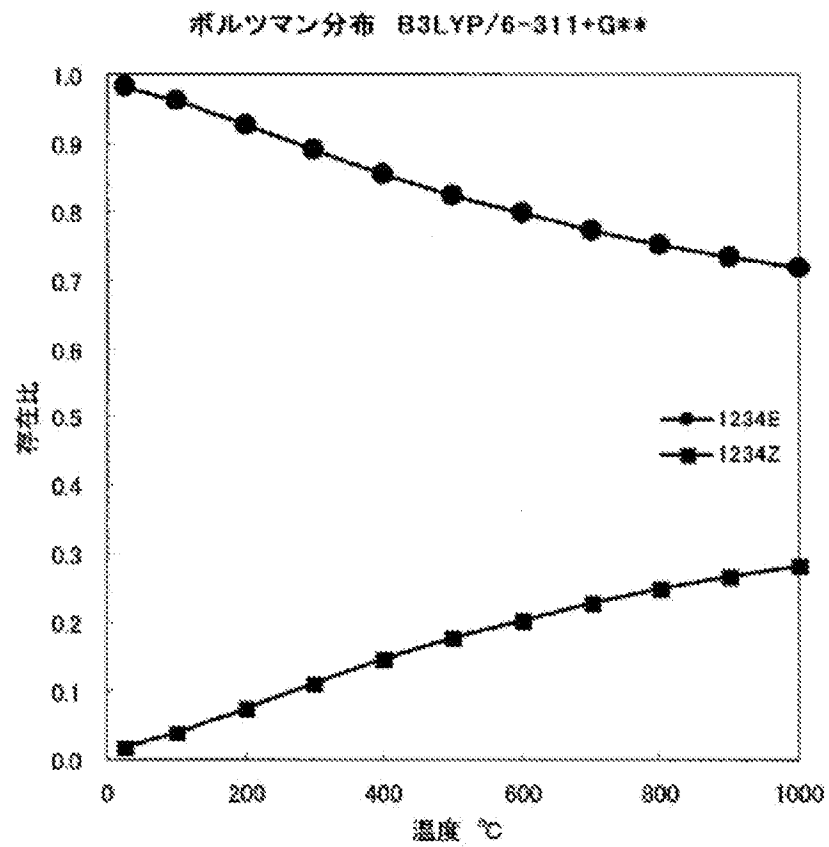
反応温度 °C

温度	450	450	700	700
滞留時間	0.1	10	10	0.1

[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C17/358(2006.01)i, C07C17/383(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i, C09K5/08(2006.01)i, C11D7/30(2006.01)i, C11D7/50(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C17/358, C07C17/383, C07C21/18, C09K5/08, C11D7/30, C11D7/50, C09K5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY/CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-512160 A (Honeywell International Inc.), 31 May 2012 (31.05.2012), claims; examples & US 2010/0152504 A1 & EP 2379474 A1	1-15
A	JP 2012-509324 A (Arkema Inc.), 19 April 2012 (19.04.2012), claims & US 2011/0218370 A1 & EP 2349962 A1	1-15
A	US 2012/0059199 A1 (Konstantin A. Pokrovski), 08 March 2012 (08.03.2012), example 9 & WO 2012/030797 A2	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2013 (27.08.13)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C17/358(2006.01)i, C07C17/383(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i, C09K5/08(2006.01)i, C11D7/30(2006.01)i, C11D7/50(2006.01)i, C09K5/04(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C17/358, C07C17/383, C07C21/18, C09K5/08, C11D7/30, C11D7/50, C09K5/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY/CASREACT (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-512160 A (ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド) 2012.05.31, 特許請求の範囲、実施例 & US 2010/0152504 A1 & EP 2379474 A1	1-15
A	JP 2012-509324 A (アーケマ・インコーポレイテッド) 2012.04.19, 特許請求の範囲 & US 2011/0218370 A1 & EP 2349962 A1	1-15
A	US 2012/0059199 A1 (Konstantin A. Pokrovski) 2012.03.08, 実施例 9 & WO 2012/030797 A2	1-15

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

品川 陽子

4 H

3 5 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3